

PCT/JP 2004/018647

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

BEST AVAILABLE COPY

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2004年 6月24日

出 願 番 号  
Application Number:

PCT/JP 2004/009277

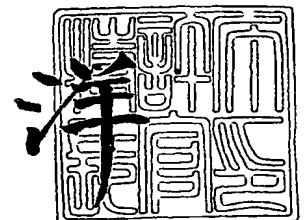
出 願 人  
Applicant(s):

東芝三菱電機産業システム株式会社  
田畑 要一郎  
沖原 雄二郎  
石川 政幸  
西津 徹哉  
四元 初男

2005年 1月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



## 受理官庁用写し

E00033WO01

1/7

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号	PCT/JP 2004/009277
0-2	国際出願日	24. 6. 2004
0-3	(受付印)	PCT International Application 日本国特許庁
0-4	様式 PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、	
0-4-1	右記によって作成された。	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.162)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	E00033WO01
I	発明の名称	オゾン発生装置およびオゾン発生方法
II	出願人	
II-1	この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人である。	米国を除く全ての指定国 (all designated States except US)
II-4a	名称	東芝三菱電機産業システム株式会社
II-4en	Name:	TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION
II-5a	あて名	1080073 日本国
II-5en	Address:	東京都港区三田三丁目13番16号 13-16 MITA3-CHOME, MINATO-KU, Tokyo 1080073 Japan
II-6	国籍(国名)	日本国 JP
II-7	住所(国名)	日本国 JP
II-8	電話番号	03-5441-9100
II-9	ファクシミリ番号	03-5441-9105

E00033W001

2/7

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-1	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 田畑 要一郎 TABATA, Yoichiro 1080073 日本国 東京都港区三田三丁目13番16号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 c/o TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION, 13-16 MITA3-CHOME, MINATO-KU, Tokyo 1080073 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-1-1	この欄に記載した者は	
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	
III-1-4a	氏名(姓名)	
III-1-4en	Name (LAST, First):	
III-1-5a	あて名	
III-1-5en	Address:	
III-1-6	国籍(国名)	
III-1-7	住所(国名)	
III-2	その他の出願人又は発明者	
III-2-1	この欄に記載した者は	
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	
III-2-4a	氏名(姓名)	
III-2-4en	Name (LAST, First):	
III-2-5a	あて名	
III-2-5en	Address:	
III-2-6	国籍(国名)	
III-2-7	住所(国名)	

E00033WO01

3/7

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-3	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 石川 政幸 ISHIKAWA, Masayuki 1080073 日本国 東京都港区三田三丁目13番16号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 c/o TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION, 13-16 MITA3-CHOME, MINATO-KU, Tokyo 1080073 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-3-1	この欄に記載した者は	
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja	氏名(姓名)	
III-3-4en	Name (LAST, First):	
III-3-5ja	あて名	
III-3-5en	Address:	
III-3-6	国籍(国名)	
III-3-7	住所(国名)	
III-4	その他の出願人又は発明者	
III-4-1	この欄に記載した者は	
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4ja	氏名(姓名)	
III-4-4en	Name (LAST, First):	
III-4-5ja	あて名	
III-4-5en	Address:	
III-4-6	国籍(国名)	
III-4-7	住所(国名)	

E00033WO01

4/7

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

III-5	その他の出願人又は発明者	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 四元 初男 YOTSUMOTO, Hatsuo 1080073 日本国 東京都港区三田三丁目13番16号 東芝三菱電機産業システム株式会社内 c/o TOSHIBA MITSUBISHI-ELECTRIC INDUSTRIAL SYSTEMS CORPORATION, 13-16 MITA3-CHOME, MINATO-KU, Tokyo 1080073 Japan 日本国 JP 日本国 JP
III-5-1	この欄に記載した者は	
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	
III-5-4a	氏名(姓名)	
III-5-4en	Name (LAST, First):	
III-5-5a	あて名	
III-5-5en	Address:	
III-5-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-5-7	住所(国名)	日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent) 大岩 増雄 OIWA, Masuo 6610012 日本国 兵庫県尼崎市南塚口町2丁目14-1 14-1, Minamitsukaguchi-Cho 2-Chome, Amagasaki-Shi, Hyogo 6610012 Japan 06-6427-7831 06-6427-7821 7375
IV-1-1a	氏名(姓名)	
IV-1-1en	Name (LAST, First):	
IV-1-2a	あて名	
IV-1-2en	Address:	
IV-1-3	電話番号	
IV-1-4	ファクシミリ番号	
IV-1-5	代理人登録番号	7375

E00033WO01

5/7

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

IV-2	その他の代理人	代理人 (agent)
IV-2-1ja	氏名(姓名)	児玉 俊英
IV-2-1en	Name (LAST, First):	KODAMA, Toshihide
IV-2-2ja	あて名	6610012
		日本国
		兵庫県尼崎市南塚口町1丁目1番18号
		サンバーストビル6F
IV-2-2en	Address:	6F, SUN-BURST Building, 1-18, Minamitsukaguchi-Cho 1-Chome, Amagasaki-Shi, Hyogo
		6610012
		Japan
IV-2-3	電話番号	06-6424-6550
IV-2-4	ファクシミリ番号	06-6424-6551
IV-2-5	電子メール	
IV-2-6	代理人登録番号	9356
IV-3	その他の代理人	代理人 (agent)
IV-3-1ja	氏名(姓名)	竹中 峯生
IV-3-1en	Name (LAST, First):	TAKENAKA, Mineo
IV-3-2ja	あて名	2790023
		日本国
		千葉県浦安市高洲15番地4 潮音の街7-305号
		Shionenomachi 7-305, 15-4, Takasu, Urayasu-Shi, Chiba
IV-3-2en	Address:	2790023
		Japan
IV-3-3	電話番号	047-380-1637
IV-3-4	ファクシミリ番号	047-380-3951
IV-3-5	電子メール	
IV-3-6	代理人登録番号	8819

B00033WO01

6/7

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

IV-4	その他の代理人	代理人 (agent)
IV-4-1a	氏名(姓名)	村上 啓吾
IV-4-1en	Name (LAST, First):	MURAKAMI, Keigo
IV-4-2a	あて名	6610012 日本国 兵庫県尼崎市南塚口町1丁目1番18号 サンバーストビル6F
IV-4-2en	Address:	6F, SUN-BURST Building, 1-18, Minamitsukaguchi-Cho 1-Chome, Amagasaki-Shi, Hyogo 6610012 Japan
IV-4-3	電話番号	06-6424-6550
IV-4-4	ファクシミリ番号	06-6424-6551
IV-4-5	電子メール	
IV-4-6	代理人登録番号	9491
V	国の指定	
V-1	この願書を用いてされた国際出願は、規則4.9(a)に基づき、国際出願の時点で拘束される全てのPCT締約国を指定し、取得しうるあらゆる種類の保護を求め、及び該当する場合には広域と国内特許の両方を求める国際出願となる。	
VI-1	先の国内出願に基づいた優先権主張	
VI-1-1	出願日	2004年 02月 25日 (25.02.2004)
VI-1-2	出願番号	2004-050009
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	優先権証明書送付の請求 上記の先の出願のうち、右記の番号のものについては、出願書類の認証原本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁に対して請求している。	VI-1
VII-1	特定された国際調査機関(ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)
VIII	申立て	申立て数
VIII-1	発明者の特定に関する申立て	
VIII-2	出願し及び特許を与えられる国際出願日における出願人の資格に関する申立て	
VIII-3	先の出願の優先権を主張する国際出願日における出願人の資格に関する申立て	
VIII-4	発明者である旨の申立て(米国を指定国とする場合)	
VIII-5	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て	

E00033WO01

7/7

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

IX	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
IX-1	願書(申立てを含む)	7	✓
IX-2	明細書	31	-
IX-3	請求の範囲	3	-
IX-4	要約	1	✓
IX-5	図面	19	-
IX-7	合計	61	
	添付書類	添付	添付された電子データ
IX-8	手数料計算用紙	✓	-
IX-9	個別の委任状の原本	✓	-
IX-11	包括委任状の写し	✓	-
IX-17	PCT-SAFB 電子出願	-	✓
IX-18	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を添付した書面	
IX-18	その他	国際事務局の口座への振込みを証明する書面	
IX-19	要約書とともに提示する図の番号	1	
IX-20	国際出願の使用言語名	日本語	
X-1	出願人、代理人又は代表者の記名押印		
X-1-1	氏名(姓名)	大岩 増雄	
X-1-2	署名者の氏名		
X-1-3	権限		

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	24. 6. 2004
10-2	図面	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--



## 明 細 書

## オゾン発生装置およびオゾン発生方法

## 5 技術分野

この発明は、オゾン発生装置およびオゾン発生方法、特に、高圧電極および低圧電極を有し、この間に交流電圧を印加することで放電を生じさせ、オゾンガスを効率良く生成するオゾン発生装置およびオゾン発生方法に関するものである。

10

## 背景技術

従来技術においては、次のように各種技術が展開されている。

- 特公平6-21010号公報（第1—4頁、第1図）において、オゾン発生器は、純度99.995%以上の酸素ボンベから所定流量を供給する第1原料供給系、および純度99.99%以上の第2の原料ガス（窒素，ヘリウム，アルゴン，又は二酸化炭素）を所定流量供給する第2原料供給系から原料ガスが供給され、電極間に高電圧の交流電圧が印加され、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させ、原料ガスをオゾンガスに変換させている。オゾン濃度の経時低下現象については、原因不明であるが、発生装置で一旦オゾンガスが生成されたものが、高純度酸素では、経時的低下現象が見られ、その経時的低下を抑制する手段として、高純度酸素に窒素ガス等を添加することが有効であるとされている。

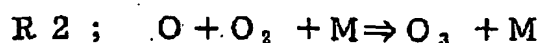
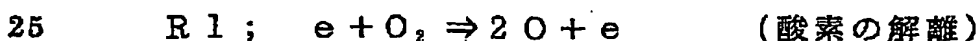
- 特許第2641956号公報（第1—4頁、第2—3図）では、オゾン装置の原料ガスである酸素ガスと窒素ガスとの混合割合を1:0.0002（200ppm）から0.0033（3300ppm）に設

定することが示されている。また、特許第2641956号公報の第2図で窒素ガスの添加量とオゾン発生装置で得られるオゾン濃度の特性を示しており、十分なオゾン濃度（約 $100\text{ g/m}^3$ 以上）が得られるための窒素添加量として、混合割合を $1:0.0002$ が設定されている。発生装置からの反応毒である窒素酸化物の発生量を低く抑えるために、混合割合を $1:0.0033$ 以下に設定している。窒素添加量が $100\text{ ppm}$ 以下の酸素原料ガスであれば、オゾン濃度が $20\text{ g/m}^3$ （ $9333\text{ ppm}$ ）しか得られず、窒素添加率 $3300\text{ ppm}$ 時のオゾン濃度 $120\text{ g/m}^3$ （ $56000\text{ ppm}$ ）に対して $1/6$ 以下のオゾン濃度しか得られないことが示されている。また、明細書には窒素ガスの代わりにアルゴンガスを高純度酸素に加えたが、アルゴン混合率に依存せず $20\text{ g/m}^3$ （ $9333\text{ ppm}$ ）程度のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガスによるオゾン濃度を高められる効果がないことが示されている。

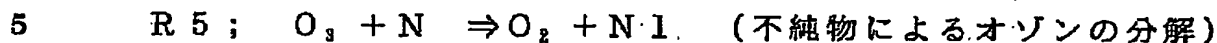
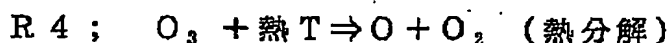
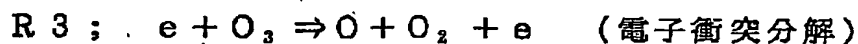
また、特開平11-21110号公報において、オゾン発生装置には、 $\text{TiO}_2$ 膜を誘電体の放電面に形成したものがあある。高純度窒素ガスの添加の代わりに発生器内の誘電体の放電面に金属元素比率 $10\text{ wt}\%$ 以上のチタン酸化物をコーティングしている。

また、特許第2587860号公報において、最大オゾン濃度 $180\text{ g/m}^3$ が得られるオゾン装置では、経時的オゾン濃度低下を抑制するために、窒素添加量を $0.01\%$ ～ $0.5\%$ にすることが提案されている。

従来技術において、無声放電によってオゾンガスを生成するメカニズムは、下記の反応式で生成されると言われている。



(酸素原子と酸素分子による三体衝突に基づくオゾン生成)



なお、N 1 は N と異なるものであることを示す。

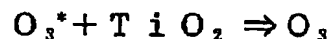
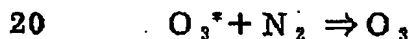
オゾンガスの生成は、R 1 の酸素分子から酸素原子に解離し、R 2 の酸素原子と酸素分子による三体衝突に基づくオゾン生成である。

生成したオゾンの分解は、R 3 の電子衝突分解、R 4 の熱分解、R 5 の不純物によるオゾンの分解等が考えられる。

発生器から取り出せるオゾンガスは上記 R 1 ～ R 5 の反応式のバランス状態でオゾンガスが得られる。つまり、下記の式でオゾンガスが取り出せる。

$$\text{取り出せるオゾン} = (R\ 1 * R\ 2) - (R\ 3 + R\ 4 + R\ 5 + \dots)$$

また、先行技術では上記高純度酸素の場合、上記のオゾン生成機構で生成したオゾンは運転していると、経時的にオゾン濃度が低下するため、原料ガスに窒素ガスを添加もしくは放電電極面に光触媒である  $TiO_2$  を塗布することで下記の反応が生じ、経時的にオゾン濃度の低下が防止されるとされている。



特公平 6-21010 号公報、特許第 2641956 号公報と特開平 11-21110 号公報では、オゾン濃度が比較的低い濃度略 120 g/m<sup>3</sup>でのオゾン濃度を安定に得るためのものになっている。

25  なお、それぞれの従来技術においては、下記のような異なった事象が明記されている。特公平 6-21010 号公報では、窒素ガス添加

以外のガスとしてヘリウム、アルゴン、又は二酸化炭素のガスも効果があると提示されているが、特許第2641956号公報では、高純度酸素の場合、アルゴンガスでは効果が無いことが示されている。

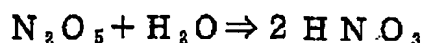
特公平6-21010号公報では、第2原料ガスの添加量を100  
5 00ppm~100000ppmとしているが、特許第2641956号公報のものでは、200ppm~3300ppmと異なっている。

特公平6-21010号公報では、高純度酸素では1時間程度の運転で濃度低下しているのに対して、特開平11-21110号公報のものでは、7時間程度の運転後の濃度低下と異なっている。

10 以上のように、装置で発生したオゾンを経時的低下を抑制する従来技術は、条件によって結果と効果においてバラツキがあり、特公平6-21010号公報、特許第2641956号公報と特開平11-21110号公報について実験的に確かめたが、特公平6-21010号公報と特開  
15 平11-21110号公報については実証出来なく、窒素以外の希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等）単独の添加では効果がないことが判明した。

特公平6-21010号公報および特許第2587860号公報においては、いずれもオゾン濃度低下は経時的な低下としているが、  
20 一旦低下すると、元のオゾン濃度に戻らないことが記載されている。元のオゾン濃度に戻らないということは経時的な低下とは判断出来なく、窒素の添加の役目は不明であった。

さらに、窒素添加率が略0.15%（1500ppm）以上を添加すると、無声放電によってオゾンガス以外に $N_2O_5$ 、 $N_2O$ の $NO_x$ 副  
25 生ガスが多量に生成される。





- また、多量の $\text{NO}_x$ 副生物が生成されると、 $\text{NO}_x$ ガス成分と原料ガス中に含まれる水分との反応により硝酸( $\text{HNO}_3$ )クラスタ(蒸気)が生成され、酸素、オゾンガスとともに微量の $\text{NO}_x$ ガス、硝酸
- 5 クラスタが混合した状態でオゾン化ガスが取り出せる。この微量の硝酸クラスタ量が数百ppm以上含まれると、オゾンガス出口配管であるステンレス配管の内面を硝酸によって酸化クロム等の錆びが析出され、クリーンオゾンガスに金属不純物が混入し、半導体製造装置用反応ガスとして金属不純物が半導体の製造に悪影響を及ぼすとともに、
- 10 生成した微量の硝酸クラスタが半導体製造装置の「オゾンによるシリコン酸化膜のエッチング処理」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」に反応毒として悪影響をもたらす問題点があった。

- 従来技術でのオゾン装置では、取出すオゾン濃度が低く、 $200\text{ g/m}^3$ 以上の高濃度を取出すために、窒素添加率を増やす方法もしくは
- 15 はガス流量を下げる方法しかなかった。窒素添加率を増やす方法では上述したように、 $\text{NO}_x$ による副生物ガスが増える問題があった。

また、ガス流量を下げると、オゾン発生量が極端に少なくなり、オゾンを利用する側での生産効率が悪くなるなどの問題点があった。

- さらに、最新の「オゾンによる酸化膜のエッチング装置」や「ウェ
- 20 ハー等のオゾン水洗浄」においては $200\text{ g/m}^3$ 以上の高濃度のオゾン濃度が必要とされ、オゾン発生量的にはユーザ側の生産上の採算ベースで数十 $\text{ g/h}$ 以上のオゾン容量の持つオゾン装置の要求があり、しかも半導体製造装置においては硝酸等の反応毒物質の少ない装置を必要とされている経緯がある。

- 25 また、オゾンガスの生成効率をアップさせるために、約1%程度の微量 $\text{N}_2$ ガスを添加しているが、発生器内で放電によって $\text{N}_2$ ガスが

$\text{NO}_x$  , 硝酸クラスタ（蒸気）に変換される。

そのため、放電空間（放電領域）ではガス流速が遅いほど、もしくは放電電力を注入すればするほど、窒素酸化物である  $\text{NO}_x$  生成量が増えるため、オゾン生成効率が低下して取出すオゾン濃度が低下するなどの問題点があった。

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、窒素ガスもしくは窒素副生物質を含まなくても、オゾン発生効率を的確に向上できるオゾン発生装置及びオゾン発生方法を提供しようとするものである。

- 10      また、酸素ガスに微量の窒素ガスを含有させてオゾン生成反応を促進させるオゾン発生装置及びオゾン発生方法を提供しようとするものである。

#### 発明の開示

- 15      この発明に係わるオゾン発生装置及びオゾン発生方法は、第1の電極と、上記第1の電極に対向して放電領域を形成する第2の電極と、酸素ガスを原料ガスとして供給する原料ガス供給手段と、上記放電領域の誘電体又は上記電極に設られ、バンドギャップ  $2.0\text{ eV} \sim 2.9\text{ eV}$  の光触媒物質を含んだ触媒物質とを有し、上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加して上記放電領域に放電電力を注入し、上記原料ガス供給手段より上記放電領域に酸素ガスを供給し、放電により上記触媒物質に少なくとも  $420\text{ nm}$  以上の放電光を照射させ、上記触媒物質を励起させて上記放電領域を通過する上記酸素ガスを解離させ、かつ上記酸素ガスが通過する上記放電領域
- 20      のガス圧力を略  $0.1\text{ MPa} \sim$  略  $0.4\text{ MPa}$  に維持させて、上記酸素ガスを結合処理しオゾンガスを発生させるようにしたものである。

そのため、この発明のオゾン発生装置及びオゾン発生方法よれば、窒素ガスを添加しない酸素ガス主体の原料ガスでオゾン発生効率を的確に向上することができ、 $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含まないクリーンなオゾンガスを得ることができる。

- 5      また、上記酸素ガスに窒素ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにしたものである。

そのため、上記酸素ガスに微量の、具体的には、 $10 \text{ ppm} \sim$  数  $100 \text{ ppm}$  の窒素ガスを含有させることにより、オゾン生成反応を促進させることができる。

10

#### 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施の形態1におけるガスシステムの構成を示すブロック図である。

- 第2図は実施の形態1におけるガスシステムに酸素ガス以外に希ガス等の補助原料ガスを加えた構成を示すブロック図である。

第3図は実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。

第4図は実施の形態1における酸素分子と光触媒とによる酸素分子の解離メカニズムを示す模式図である。

- 第5図は実施の形態1における酸素原子と酸素分子との三体衝突によるオゾンの生成メカニズムを示す模式図である。

第6図は実施の形態1のオゾン発生器断面における酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示す模式図である。

- 第7図はエネルギーギャップ  $E$  (eV) と吸収光の波長  $\lambda$  (nm) に対する、窒素ガス又は酸素ガスによる放電光の分布範囲と強さを示す図である。

第8図は実施の形態2に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図

である。

第 9 図は実施の形態 2 における単位誘電体電極面積当たりの放電光が光触媒に接触する表面積を示す模式図である。

5 第 10 図は実施の形態 2 における単位誘電体電極面積当たりの放電光が光触媒に接触する表面積とオゾン生成効率の特性を示す特性図である。

第 11 図は実施形態 3 に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

10 第 12 図は実施の形態 4 に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

第 13 図は実施の形態 4 におけるセラミック板の放電光波長に対する光透過率特性を示す図である。

第 14 図は実施の形態 4 におけるセラミック板内に含有する光触媒の含有比率に対するオゾン生成効率比率の特性を示す図である。

15 第 15 図は実施形態 5 に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。

第 16 図は実施の形態 5 における放電電力に対するオゾン濃度特性を示す図である。

第 17 図は参考例として示すオゾン発生器の構成図である。

20 第 18 図は参考例として、高純度酸素ガスに窒素ガスを添加した場合のオゾン濃度特性を示す特性図である。

第 19 図は参考例として、光触媒物質を用いないときの高純度酸素ガス、および高純度酸素に希ガス等の補助原料ガスを添加した場合のオゾン濃度特性を示す特性図である。

25 第 20 図は参考例として、窒素添加率  $\gamma$  に対するオゾン生成効率  $\eta$  (mg/J) の特性を示す図である。



第21図は酸素ガスが解離可能となる、光波長と酸素分子のエネルギー吸収係数を示す特性図である。

発明を実施するための最良の形態

5 実施の形態1.

この発明による実施の形態1を第1図ないし第6図について説明する。第1図は実施の形態1におけるガスシステムの構成を示すブロック図である。第2図は実施の形態1におけるガスシステムに酸素ガス以外に希ガス等の補助原料ガスを加えた構成を示すブロック図である。第3図は実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。第4図は実施の形態1における酸素分子と光触媒とによる酸素分子の解離メカニズムを示す模式図である。第5図は実施の形態1における酸素原子と酸素分子との三体衝突によるオゾンの生成メカニズムを示す模式図である。第6図は実施の形態1のオゾン発生器断面における酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示す模式図である。なお、明細書中で各図中、同一符号は同一又は相当部分を示す。

この発明のオゾン発生装置は、 $200\text{ g/m}^3$ 以上の高濃度オゾンガス、半導体製造装置や洗浄装置等のクリーンなオゾンガス、 $\text{NO}_x$ 等の副生物を無くしたオゾンガス、又はオゾン生成効率のよい装置を必要とするところに有効である。

第1図において、純度99・99%以上の酸素（原料ガス）を供給するA種原料供給系100は、高純度酸素ポンプ10，減圧弁13，開閉弁15で構成される。原料ガスのガス量を調整する流量調整器(MFC)19を介して、原料ガス25がオゾン発生器300に供給される。

第2図においては、酸素（原料ガス）を供給するA種原料供給系1

00に加え、純度99・99%以上の窒素ガスを含まない放電の発光強度を強めるための希ガス等の補助原料ガスを所定流量供給するB種原料供給系200を有している。B種原料供給系200は高純度アルゴンボンベ20、減圧弁21、開閉弁22で構成され、酸素ガス17  
5 に対して補助原料ガス25bを10000ppm程度供給した。第1原料ガスのガス量を調整する流量調整器(MFC)19および補助原料ガス量を調整する流量調整器(MFC)23を介して、原料ガス25がオゾン発生器300に供給される。

オゾン発生器300には電極301a、301bおよび両電極の対  
10 向側に誘電体302が設けられている。誘電体302および電極301bのガス通路面(放電領域の壁面=反応空間の壁面)にはバンドギャップ2.0eV~2.9eVの光触媒物質を塗布又は吹付けして固着した構成になっている。第1図で、オゾン発生器300はA種原料供給系から原料ガス25が供給され、オゾンガス26に変換して圧力  
15 調整器(APC)400を介し外部600に出力するようになっている。

あるいは、第2図で、オゾン発生器300はA種原料供給系から酸素ガス17とB種原料供給系から500ppm程度の微量の補助原料ガス25bが供給され、オゾンガス26に変換して圧力調整器(AP  
20 C)400を介し外部600に出力するようになっている。アルゴン、キセノン、ヘリウム等の希ガスである補助原料ガスは放電光の発光強度を強めてオゾン生成反応を促進させるものである。

オゾン発生器300にオゾンを発生させるためのオゾン電源500は、主としてコンバータ部501、インバータ部502およびトランス部503で構成されており、オゾン発生器300の電極301a、  
25 301b間に高電圧の交流電圧を印加させ、電極間に誘電体を介した

無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させる構成になっている。

反応空間である放電領域で光波長420～620nmの強力な放電光と光触媒の相互作用で、原料ガスの1部の酸素ガスを酸素原子に解離し、反応空間のガス圧力を略0.1MPa～略0.4MPaの圧力  
5 に維持して、解離した酸素原子と他の酸素分子との結合作用を促進させて、高濃度のオゾンガスに変換させられるようになっている。また、オゾン発生器300は放電によって発熱する電極を冷却するために、水等による冷却手段を有しているが、ここでは冷却手段は省略して図示している。また、図示した放電セル部は1セルのみを示しているが、実  
10 際の装置では、図示の放電セルを多段に積層し、ガス通路を並列的に流せるようにして、複数個の放電セルに放電をさせる構成にしている。

実施装置では両面電極を冷却できるタイプで、ギャップ長0.1mm、放電面積約750cm<sup>2</sup>で構成したオゾン発生器300とオゾン電源から放電電力Wを約2000Wまで注入し、オゾン発生器300  
15 に注入する原料ガス25として、純度99.99%以上の酸素ガス17、もしくはこれに加えて補助原料ガスボンベ20からアルゴン等の希ガスを添加させたものとした。上記の条件でオゾン濃度特性を測定した。

上記の発生器の設定条件において、装置の許容性能評価基準として、  
20 下記の設計基準を定めた。

・放電電力2kWで、原料ガス10L/minでオゾン濃度Cが200g/m<sup>3</sup>（93333ppm）以上のオゾンガスが取り出せること。

つまり、上記の条件でのオゾン発生量Y（g/h）は120g/h  
25 以上の発生量が得られること。

そのためには、実際に取り出せるオゾン収率X（g/kWh）は下

記値以上必要である。

$$X = (120 \text{ g/h}) / (2 \text{ kW}) = 60 \text{ g/kWh}$$

オゾン発生器自身のオゾン収率  $X_0$  と実際に取り出せるオゾン収率  $X$  との比を 50% とすれば、オゾン発生器自身のオゾン収率  $X_0$  は 1  
5 20 g/kWh 以上必要である。

そのためには、オゾン生成効率  $\eta$  (mg/J) は下記のように計算され、

$$\begin{aligned} \eta &= (120 \text{ g/kWh}) / (60 \cdot 60 \text{ S}) / 1000 \\ &= 0.033 \text{ (mg/J)} \end{aligned}$$

10 0.033 mg/J 以上のオゾン生成効率  $\eta$  が必要である。

この値を 1 つの装置の許容基準として、オゾン発生装置および原料ガスの選定基準にする。

酸素ガスに窒素ガスを添加した従来のオゾン装置においては、オゾン生成効率  $\eta$  が 0.033 ~ 0.035 mg/J 以上の条件は、第 2  
15 0 図に示したように窒素添加率  $\gamma$  は約 1.5% 以上必要であった。

それに対し、実施装置においては、窒素ガスを添加しない高純度原料ガスのみを装置に供給して、第 3 図に実測点を結ぶ曲線で示すオゾン濃度特性が得られた。この場合のオゾン生成効率は、0.039 mg/J となり、窒素ガスのみを 1% 添加した場合のオゾン濃度特性に対して同等もしくはそれ以上のオゾン濃度が取り出せることが分かった。  
20

また、オゾン生成効率  $\eta$  がアップして 200 g/m<sup>3</sup> 以上の高濃度オゾンが得られることが分かった。

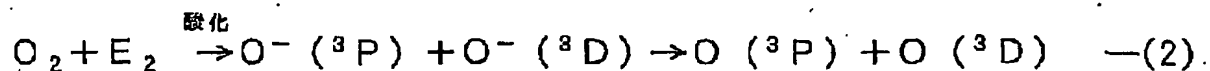
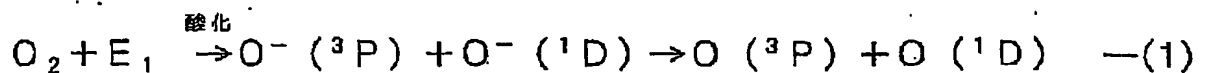
その結果として、原料ガスに窒素ガスを添加させないため、放電によって副生物としての  $\text{N}_2\text{O}_5$  や  $\text{NO}$  の  $\text{NO}_x$  生成量をなくすことができ、 $\text{NO}_x$  と水分との結合による硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) クラスタをなくす  
25 ことができ、オゾン出口配管部等のステンレス金属面と硝酸による金

属不純物の生成量をなくすることができた。

これらの実施装置と、原料ガスの放電による化学反応過程と、放電による放電光の波長と光触媒との光化学反応等を調べた結果、新規なオゾン生成機構でオゾンが生成できることが分かった。電極面に塗布した光触媒物質は放電光の強力な光を吸収することによって光触媒物質内の価電子帯から電導帯へ電子がポンピングされ、光触媒物質自身が励起状態になり、励起した光触媒は価電子帯で正孔(ホール)ができる。この励起した光触媒と酸素分子が接触すると、酸素分子の電子と光触媒の正孔との反応(酸素分子の酸化反応)で酸素分子の解離作用が促進され、解離された酸素原子と酸素分子との結合作用の促進によってオゾンが生成される。

この発明である光触媒反応機能におけるオゾン生成メカニズムについて、第4図において、酸素(分子)ガスの解離メカニズム、第5図において、酸素原子と酸素分子からのオゾン生成メカニズム、および第6図において、実施装置の酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示し、放電によって、酸素ガスからオゾンが生成される動作、作用について説明する。最初に酸素分子は第21図のように、紫外光245nm以下の波長で連続スペクトルの光吸収スペクトル(紫外線波長130~200nm)をもっており、酸素分子が紫外光245nm以下のエキシマ光を吸収することで酸素原子に解離し、この解離した酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突(反応式R2)でオゾンが生成されることは、紫外線を出すエキシマランプ等で知られている。しかし、オゾン発生器のような、酸素ガスを主体にした1気圧以上の高気圧中の無声放電では紫外光245nm以下のエキシマ光の発光は全くない。そのため、無声放電光による酸素原子の解離およびオゾン生成の反応過程は考えられない。

- 第4図は、無声放電中での光触媒の分子構造と酸素分子の解離メカニズムを模式的に示している。光触媒物質と放電光による光触媒反応機能の動作と作用について説明する。無声放電の空間中の電極等の壁面に光触媒を塗布すると、光触媒の分子構造は第4図に示すように、
- 5 バンドギャップ以上のエネルギーを有する無声放電光を吸収する。そうすると、光触媒は価電子帯から電子が飛び出し電導帯へ移動する。電子が移動した価電子帯では正孔（ホール）が形成される。電導帯に移動した電子は周囲に移動するか、放電領域に電子放出をするかで寿命が終る。つまり、電導帯に移動した電子は非常に寿命が短く数十 p
- 10 secである。価電子帯の正孔は電導帯に移動した電子が再結合で戻ってこない限り、存在続けるため、正孔の寿命は200～300 nsecと長い。この正孔が存在する励起状態の光触媒と酸素分子が量子的に接触すると、酸素分子の共有電子を奪いとり、酸素分子を物理的に解離する（光触媒による酸素の吸着解離現象）。
- 15 この酸素分子の光触媒による解離反応式は下記のようになり、酸素ガスを解離するためには、次の2つの解離反応があります。



光触媒物質の材質によってエネルギー準位バンドは、価電子帯と電導帯との間（禁止帯）のバンドギャップエネルギーが表1のように異なる。

表1

表1-(a)

	石英 ( $\text{SiO}_2$ )	アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	$\text{TiO}_2$ (アナターゼ)	$\text{TiO}_2$ (ルチル)	酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )
エネルギーギャップ	7.8 eV	7.0 eV	3.2 eV	3.0 eV	2.8 eV
光触媒効果の吸収波長	159 nm (真空紫外)	177 nm (真空紫外)	388 nm (紫外)	413 nm (可視)	443 nm (可視)

表1-(b)

	酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$
エネルギーギャップ	2.2 eV	2.07 eV	2.2 eV	2.5 eV	<2.8 eV
光触媒効果の吸収波長	564 nm (可視)	600 nm (可視)	564 nm (可視)	496 nm (可視)	443 nm (可視)

表1-(c)

	$\text{PbO}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{FeTiO}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
エネルギーギャップ	2.8 eV	2.8 eV	2.8 eV	2.8 eV	3.0 eV
光触媒効果の吸収波長	443 nm (可視)	443 nm (可視)	443 nm (可視)	443 nm (可視)	413 nm (可視)

表1-(d)

	$\text{SrTiO}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{BaTiO}_3$	$\text{CaTiO}_3$	$\text{SnO}_2$
エネルギーギャップ	3.2 eV	<3.3 eV	3.3 eV	3.4 eV	3.6 eV
光触媒効果の吸収波長	388 nm (紫外)	376 nm (紫外)	376 nm (紫外)	365 nm (紫外)	344 nm (紫外)

表1-(a)～表1-(d)において、アルミナセラミック、石英のバンドギャップは7.0 eV、7.8 eVであり、この物質を光で励起状態にするための光吸収波長は177 nm以下もしくは159 nm以下の真空紫外光領域であるため、酸素又は酸素とアルゴンガスと

の無声放電では177 nm、159 nmの光を発光することはできない。

また、バンドギャップ3.0 eV～3.6 eVの光触媒では光吸収波長は、413 nm～344 nmの紫外光であるため、窒素を含んだ  
5 無声放電ではこの紫外領域の光波長を発光（放電）する能力を有するが、酸素又は酸素とアルゴンガスとの無声放電ではこの紫外領域の光波長を発光する能力は弱いことが判明した。

さらに、バンドギャップ2.0 eV～2.9 eVの光触媒では光吸収波長は428 nm～620 nmの可視光であるため、窒素を含まない  
10 い酸素又は酸素とアルゴンガスの無声放電はこの可視光領域の光波長を発光する能力（放電）を有している。そのため、オゾン発生器の電極面（壁面）にバンドギャップ2.0 eV～2.9 eVの光触媒を塗布すると、窒素を含まない酸素又は酸素とアルゴンガスの放電光を吸収して、光触媒が励起され、励起された光触媒と酸素ガスの吸着解離  
15 作用で酸素が解離できることが判明した。さらに解離した酸素原子と酸素分子の三体衝突で結合作用が促進される働きでオゾンが生成できることが分かった。

なお、ここで、光触媒のバンドギャップエネルギー {エネルギーギャップE (eV)} と吸収光の波長  $\lambda$  (nm) の関係は次のとおりで  
20 ある。

$$\text{吸収光の波長 } \lambda \text{ (nm)} \leq 1240 / E \text{ (eV)}$$

エネルギーギャップE (eV)	吸収光の波長 (nm)
3.6	344
3.5	354



	3 . 4	3 6 5
	3 . 3	3 7 6
	3 . 2	3 8 8
	3 . 1	4 0 0
5	3 . 0	4 1 3
	2 . 9	4 2 8
	2 . 8	4 4 3
	2 . 7	4 5 9
	2 . 6	4 7 7
10	2 . 5	4 9 6
	2 . 4	5 1 7
	2 . 3	5 3 9
	2 . 2	5 6 4
	2 . 1	5 9 0
15	2 . 0	6 2 0

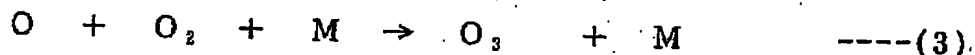
また、上記エネルギーギャップ  $E$  (eV) と吸収光の波長  $\lambda$  (nm) に対する、窒素ガス又は酸素ガスによる放電光の分布範囲と強さを第7図に示す。

上記のことからこの発明のオゾン発生装置においては、光触媒物質  
20 の材質を選択すると、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  のいずれか1つ以上の材質を含んだものが良く、オゾン生成効率  $\eta$  が高く、高濃度のオゾンが得られることが判明した。

なお、上記光触媒の物質は、放電によって光励起して、価電子帯に  
25 正孔（ホール）が形成されると、正孔が電子を奪う作用で酸素分子を解離させるだけでなく、正孔は放電中に発生した負性酸素イオン（例

例えば、 $O_2^{2-}$ 等の電子も奪って酸素分子に戻す作用もある。そのため、この負性酸素イオンが無くなることで、放電のインピーダンスもより高められ、短ギャップ放電による高電界放電場の形成よりもさらに、高い高電界放電場を形成することができ、結果として、より高エネルギーを有した放電光の強度が高まり、オゾン生成効率  $\eta$  が高まるように働き、高濃度のオゾンが得られる効果がある。

第5図は解離した酸素原子と酸素分子との結合作用でオゾンが生成されるメカニズムを示す。酸素原子と酸素分子とが結合するには単に酸素原子と酸素分子との衝突では、有効にエネルギー授受できないため、有効に結合作用を促進させることができない。有効に結合作用を促進させるには、第5図に示すように酸素原子と酸素分子との衝突と同時にエネルギー授受をするための壁等の第3物質(M)との三体衝突が必要になる。



上記のような三体衝突を有効に促進するには、ガスの圧力を高め、ガス分子密度を高い状態にすることが有効である。実験からガスの圧力を0.1MPa以上にすると、急激に三体衝突が促進され、オゾン生成効率が高められる働きをすることが分かった。反応空間のガス圧力が0.1MPaより低下すると反応が著しく低下する。また反応空間のガス圧力が上昇するに従って、放電電圧が上昇し、0.4MPaを超えると有効放電光が電極の全面に照射できなくなり、不適となる。反応空間のガス圧力は好ましくは略0.2MPa～略0.3MPaの範囲である。

第6図は実施装置のオゾン発生器断面における酸素ガスからオゾン生成までのメカニズムを示す模式図である。2枚の電極301a、301bと誘電体302および誘電体面に光触媒303を塗布した構成

になっている。この図では誘電体302は両電極301a、301bの対向面にそれぞれ設けており、両誘電体302の対向面にそれぞれ光触媒303を塗布した構成になっている。2枚の電極301a、301b間の放電領域（反応空間）はギャップが略0.1mm程度で非常に狭いスリット空間になっている。その放電領域に原料ガスである酸素ガス25を供給し、かつ2枚の電極301a、301b間に略数kVの交流電圧を印加すると、放電領域全面に均一な無声放電が生じ、光強度が非常に強い放電光を発する。

この強い放電光が光触媒に照射されると、光触媒が、第4図で示したように、励起状態になり、光触媒の価電子帯に正孔ができる。この励起状態の光触媒と酸素分子との接触で、光触媒が酸素分子から電子を奪う。そうすると、酸素分子が吸着解離し2個の酸素原子が生成される。生成された酸素原子と酸素分子との三体衝突でオゾンが生成される。生成したオゾンはガスが連続的に流され、オゾン26が取り出せるようになっている。所定流量における取り出せるオゾン量は、放電入力を増大させると放電光の光量が増し、オゾン濃度が増大する。また光触媒と光との接触面積が大きいほど、酸素と光触媒との吸着解離（量子効率）が増し、オゾン濃度が増大する。さらに、放電領域中のガス圧力を0.1Mpa以上にするこことで、解離した酸素原子と酸素分子との三体衝突頻度が増大して、オゾン濃度が増大する。なお、放電ギャップdを0.1mm程度の短ギャップ化すると、放電電界強度が高められ、結果として、エネルギーの高い放電光が得られ、より波長の短い光を発することができるため、光触媒をより効率良く励起でき、オゾン濃度も高められる。

このように実施の形態1のオゾン発生装置は、窒素を含まない酸素を主体にした原料ガスで、従来の窒素を添加したオゾン装置と同等も

しくはそれ以上の高いオゾン効率を得られ、高濃度で $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含まないオゾンガス（クリーンオゾン）が生成でき、かつ、所定のオゾンを得るのに放電電力、放電電圧、電流が少なくでき、オゾン発生器およびオゾン電源がコンパクトになり、ランニングコストが  
5 少なくなる効果がある。

#### 実施の形態 2.

第 8 図は実施の形態 2 に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態 2 において、ここで説明する特有の構成および方法  
10 以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態 1 における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。誘電体 302 面に塗布又は吹付けた光触媒 303 は粉末状になっており、粉末粒子径は略  $0.1 \mu\text{m}$  ～ 数十  $\mu\text{m}$ 、好ましくは数  $\mu\text{m}$  程度のものである。

15 第 8 図において、窒素を含まない酸素を主体にした原料ガス 25 がオゾン発生器 300 に供給される。他の構成は、実施の形態 1 における第 1 図と同等の構成となっている。

実施の形態 2 では、誘電体 302（又は電極 301）の放電面側に数  $\mu\text{m}$  程度の光触媒粉末（実施の形態 1 の光触媒物質の粉末）を塗布  
20 又は吹付することにより、放電領域で発する放電光と光触媒粒子との接触表面積を増大させることができる。そのため光触媒物質 303 による酸素分子の解離作用が促進され、効率良くオゾンが生成され、高濃度のオゾンが生成される。第 9 図は単位誘電体電極面積当たりに光触媒 303 粉末を塗布した場合の放電光と光触媒 303 粉末との接触  
25 表面積を算出したものである。 $1 \text{ cm}^2$  の誘電体電極面に光触媒 303 粉末を塗布すると、放電光が当たる表面積は約  $4.14 \text{ cm}^2$  に増大し、

第8図のように電極又は誘電体の両面に光触媒粉末を塗布すると、実放電面の面積に対し8.28倍の表面積が得られる。

実施の形態2において、単位誘電体電極面における光触媒と放電光との接触表面積 $S$ とオゾン生成効率 $\eta$ との関係は第10図のようになった。上記の接触面積 $S$ が増大するとオゾン生成効率 $\eta$ が増大する。第10図において特性901は光触媒がバンドギャップ2.9 eV以下の場合の特性であり、バンドギャップ2.0 eV~2.9 eVの範囲ではほぼ同等の特性を示す。特性902は光触媒のバンドギャップ3.2 eV以下の場合の特性、特性903は光触媒のバンドギャップ3.4 eV以下の場合の特性である。

第10図から分かるように2.9 eVをこえるバンドギャップを有する光触媒物質では有効にオゾン生成ができなく、光触媒の表面積を増やしても十分なオゾン生成が得られない結果となった。

以上のように、実施の形態2では、放電領域の誘電体又は電極の壁面に、粒子径が略0.1  $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ の光触媒物質の粉末を固着させたので、実際の電極面積に比べ、放電光が当たる光触媒物質の表面積が数倍にアップし、より光触媒に放電光を当てることができる。そのため活性化された光触媒物質と酸素ガスとの接触によって酸素分子を酸素原子に解離させる作用が促進され、オゾン発生効率を的確により向上できる。結果として、コンパクトで安価な装置でオゾン発生装置を実現できる。

### 実施の形態3.

第11図は実施形態3に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態3において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態1にお

ける構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。誘電体電極面に略 $1\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した誘電体電極面に上記光触媒粉末（粉末粒子径は略 $0.1\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ ）を塗布又は吹付けたものである。

- 5 この実施の形態3では、誘電体302（又は電極301）の放電面を凹凸にし、凹凸を形成した誘電体電極面に実施の形態1で示した光触媒物質を塗布又は吹付けることにより、放電領域で発する放電光と光触媒粒子との接触表面積が増大され、酸素分子の解離作用が促進され、効率良くオゾンが生成され、高濃度のオゾンが生成される。実施
- 10 の形態3では片面の誘電体のみ凹凸を形成し、光触媒物質を塗布するようにしたが、両誘電体302又は両電極301ともに形成すれば、より高濃度のオゾンが生成され、オゾン生成効率が増す。

- 以上のように、放電領域の誘電体又は電極の壁面に、略 $1\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した壁面に光触媒物質を設けたので、実際の電極面積に比べ、光触媒物質の表面積が数倍にアップし、より光触媒に放電光を当てることができる。そのため活性化された光触媒物質と酸素ガスとの接触によって酸素分子を酸素原子に解離させる作用が促進され、オゾン発生効率を的確により向上できる。結果として、コンパクトで安価な装置でオゾン発生装置を実現できる。

20

実施の形態4.

- 第12図は実施の形態4に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態4において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を奏するものである。厚み $0.725\text{mm}$ のセラミック製の両誘電体
- 25

302内に実施の形態1の光触媒物質の粉末（粉末粒子径は略0.1  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$ ）を体積比で略1%から略10%散りばめ混合させたものである。

第13図は誘電体302の材質を厚み0.725mmのアルミナセラミック板にした場合の光波長に対する光透過率特性を示す図である。第13図で分かるように、アルミナセラミック製の誘電体302は放電領域で発光した300nm～1000nmの光を透過する。この透過した放電光と光触媒によって光触媒が励起し、励起した光触媒の価電子帯の正孔と酸素分子が誘電体302を介して吸着解離し、オゾンが生成されていることが実験的に確かめられた。

この誘電体の透過を利用して誘電体302内に光触媒粉末を散りばめ、放電光が当たる光触媒の表面積を増大させるようにしている。励起した光触媒の価電子帯の正孔と酸素分子が誘電体を介して吸着解離し、オゾンが生成されるようにした。第14図は実施の形態4において、誘電体302に光触媒を添加する体積含有比率とオゾン生成効率比率を実験的に調べたものである。その結果、誘電体媒質に対する光触媒粉末の含有率は体積比で略1%から略10%が最もオゾン生成効率がアップすることが分かった。誘電体媒質内の光触媒粉末の含有比率を1.0%以上にすると、放電光が有効に光触媒当たらず、放電光が当たった見かけの表面積が少なくなるため、オゾン生成効率がダウンすると解釈される。

実施の形態4においては、放電面に直接、光触媒を塗布せずに、光を透過する誘電体媒質を介して塗布しているため、無声放電による光触媒への損傷を与えない利点がある。結果として装置の寿命が長くなる効果がある。また、光触媒の表面積も大きくできるので、オゾン生成効率も高くできる効果がある。実施の形態4においては、誘電体3

02 媒質として厚さ0.725mmのセラミック板を採用したが、石英等のガラス製の誘電体にすれば、より放電光を透過しやすく、有効に光触媒を励起でき、結果としてオゾン効率がアップできる。なお、実施の形態4の光触媒物質粉末を含有させた誘電体に対して、実施の  
5 形態2又は実施の形態3を適用すればより効果的である。

以上のように、放電領域の誘電体を放電光が透過する誘電体とし、放電光が透過する誘電体に体積比で略1%～略10%の光触媒粉末を含有させたので、誘電体物質内に含有する光触媒が放電光に当たる表面積が実際の電極面積に比べアップでき、より光触媒に放電光を当て  
10 ることができる。そのため活性化された光触媒と酸素ガスとの接触によって酸素分子を酸素原子に解離させる作用が促進され、オゾン発生効率を的確により向上できる。結果として、コンパクトで安価なオゾン発生装置を得ることができるとともに、装置の寿命が伸びる。

#### 15 実施の形態5.

第15図は実施形態5に用いるオゾン発生器を説明する断面模式図である。実施の形態5において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成および方法については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成および方法を具備し、同様の作用を  
20 奏するものである。2枚の電極301a、301bと厚み0.725mmのセラミック製の両誘電体302間に数十nmの光触媒物質を塗布又は吹付けたものである。

厚み0.725mmのセラミック製の誘電体302は、放電領域で発光した300nm～1000nmの光を第13図のように透過する。  
25 この透過した放電光と光触媒303によって光触媒が励起され、励起された光触媒の価電子帯の正孔と酸素分子が誘電体を介して吸着解離



され、オゾンが生成されていることが実験的に確かめられた。

この実施の形態5においては実施の形態1～3に比べオゾン生成効率 $\eta$ は低い、光触媒を塗布しない電極でのオゾン発生量特性よりもアップすることが確かめられた。第16図は実施の形態5におけるオゾン濃度特性(1502)と従来電極のオゾン濃度特性(1501)を示す。実施の形態5においては、放電面に直接、光触媒を塗布せず、光を透過する誘電体媒質の裏側に塗布しているため、無声放電による光触媒への損傷を与えない利点がある。結果として装置の寿命が長くなる効果がある。

10 実施の形態5においては、誘電体302として厚さ0.725mmのセラミック板を採用したが、石英等のガラス製の誘電体にすれば、より放電光を透過し、有効に光触媒を励起でき、結果としてオゾン効率がアップできる。なお、実施の形態5の誘電体でカバーされた光触媒の固着に対して、実施の形態2, 3, 又は4を適用すればより効果的である。

15 以上のように、放電領域の電極に光触媒物質を設け、その光触媒物質の放電領域側を放電光を透過する誘電体で覆うようにしたので、寿命が長く、オゾン生成効率がアップし、高濃度オゾンを得るオゾン装置を実現することができる。

20

実施の形態6.

以上の各実施の形態では窒素ガスを添加させない酸素ガス又は希ガスを添加した酸素ガスを原料ガスとして、オゾンを生成反応させ、 $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含まないクリーンなオゾンガスを得る手法を説明したが、微量な $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含んでも問題でない用途もある。そのため、微量な $\text{NO}_x$ 等の副生物質を含んでもオゾンの生成効率が

上がれば、その方が好ましい場合がある。

- 実施の形態 6 では、実施の形態 1 ～ 5 のオゾン発生装置において、酸素ガス又はそれを主体とするガスに、窒素ガスを微量、具体的には 10 ppm ～ 数 100 ppm (500 ppm) 添加させる。すると、
- 5 オゾン生成反応が促進され、5 ～ 10 % 増加した高濃度オゾンが得られることが確認された。またこの程度の窒素ガスの添加であれば、 $\text{NO}_x$  等の副生物質の発生は問題とならない。

なお、以下に光触媒を用いないオゾン発生装置と比較するために、先行する参考例を示す。

- 10 検討にあたって、両面電極 301 を冷却できるタイプで、ギャップ長 0.1 mm、放電面積約 750  $\text{cm}^2$  で、誘電体 302 の材質はアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とした放電セルを用い、光触媒を塗布しない構成にした第 17 図で示したオゾン発生器 300 を使用した。オゾン電源 500 から放電電力 W を約 2000 W まで注入し、高純度酸素に窒素
- 15 添加した場合のオゾン濃度特性も徹底的に実験で調べた。

光触媒を塗布しない構成で、1) 窒素添加した場合、2) 高純度酸素のみの場合、3) 高純度酸素に希ガスを添加した場合のオゾン濃度特性について測定した。その結果の 1 例を第 18 図、第 19 図に示す。

- 第 18 図は、窒素添加率を 0.01 % 添加した場合 1700 A、0.1 % 添加した場合 1700 B、および 1 % 添加した場合 1700 C の放電電力に対するオゾン濃度特性を示す。また、破線 1700 D は低電力密度である放電電力密度 0.25  $\text{W}/\text{cm}^2$  条件を示し、破線 1700 E は高電力密度である放電電力密度 3  $\text{W}/\text{cm}^2$  条件を示す。(なお、図で単位 SLM は、standard L/min の意味で、20 ° C のときの
- 20 L/m を示す。)
- 25

第 19 図は高純度酸素ガスのみ 2400 A、およびアルゴンガス 2

400 C、キセノンガス2400 Bを添加した場合の注入電力に対するオゾン濃度特性を示す。第18図で得られた2000 Wでのオゾン濃度290 g/m<sup>3</sup>に対して、第19図においては、いずれの原料ガスにおいても、10 g/m<sup>3</sup>のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガス、キセノンガスの単独の添加においてはオゾン濃度、発生量を高められる効果はほとんどなかった。ここではアルゴン、キセノンガスについて示したがヘリウム、ネオン等の希ガスの添加についても同様の結果となった。

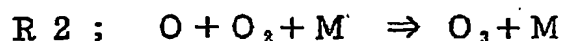
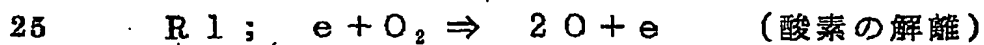
窒素添加率  $\gamma$  とオゾン生成効率  $\eta$  との関係について実験特性を求めた結果、第20図のようになり、その近似式は下記のとおりになった。

近似式  $\eta = 0.004310 \text{ g}(\gamma) + 0.033 [\text{mg/J}]$  となる。

この結果から窒素添加率  $\gamma$  が0%であれば、オゾン生成効率  $\eta$  はほぼ0 mg/Jという驚異的な結果が得られた。

上記の一連の結果から窒素酸化物によるオゾン生成に起因する因子は、窒素酸化物ガスの光解離および窒素酸化物の光触媒作用による酸素ガス(O<sub>2</sub>分子)自身の解離促進作用による酸素原子の生成であることが解った。

以下により詳細にオゾン生成に関する検討した結果を示す。上記の高純度酸素のみ、および希ガス等単独の添加においては、オゾン生成効率  $\eta$  が略0 mg/Jということは、今までオゾン生成メカニズムが下記の反応式R1, R2で言われていたが、根底から覆る結果となった。



(酸素原子と酸素分子による三体衝突に基づくオゾン生成)

その結論から、我々は窒素ガスとオゾンの関わりについて詳細に検討し、下記の推測を得た。

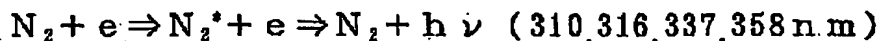
- 5     ・オゾン発生器での露点は $-70 \sim -60$ 程度であり、原料ガスに含まれる水分は $3 \text{ ppm} \sim 10 \text{ ppm}$ 以上存在する。

・酸素分子を解離するための吸収光の波長は $130$ から $245 \text{ nm}$ の紫外線の連続スペクトルであり、窒素ガスの励起光は $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光であり、酸素分子を直接的に光解離はできない。

- 10    ・窒素添加率によってオゾンガスを生成するメカニズムは窒素ガスの励起光 $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光以外に考えられない。

そのため、 $300 \sim 400 \text{ nm}$ の紫外光でオゾン原子を解離できる窒素化合物を調べた。その結果、下記の(1)放電による紫外光の発光と水蒸気 $\text{H}_2\text{O}$ 、窒素分子の電離メカニズム、(2) $\text{NO}_2$ によるオゾン生成メカニズムであることを確信得た。また、オゾン生成を抑制する(3) $\text{NO}_2$ による硝酸の生成メカニズムと、生成したオゾンの(4)オゾン分解のメカニズムがあり、この4つのメカニズムがオゾン発生器の無声放電領域で生じ、取り出せるオゾン濃度が決まる。

- 20    (1)放電による紫外光の発光と水蒸気 $\text{H}_2\text{O}$ 、窒素分子の電離メカニズム



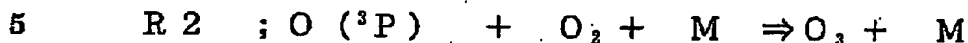
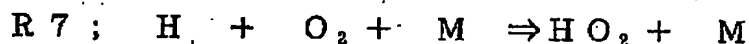
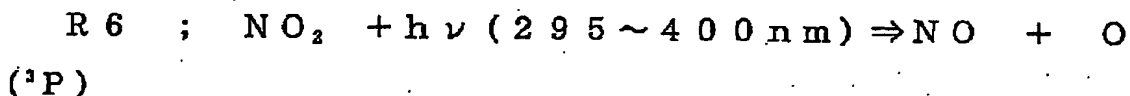
$\text{N}_2^*$ ; 窒素の励起

窒素ガスによる紫外光



- 25     $\text{N}_2 + e \Rightarrow 2 \text{N}^+ + e \quad (\text{窒素分子の電離})$

(2-1)  $\text{NO}_2$ の熱触媒化学反応によるオゾンの生成メカニズム

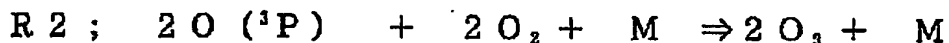
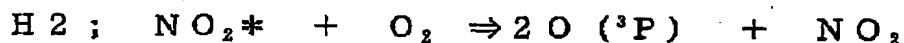


二酸化窒素  $\text{NO}_2$  と窒素の励起による  $300 \text{ nm}$  付近の紫外光で酸素原子  $\text{O} (^3\text{P})$  ができ (R 6 の反応)、生成された酸素原子  $\text{O} (^3\text{P})$  が酸素分子  $\text{O}_2$  と三体衝突によりオゾンが生成される (R 2 の反応)。R 6 の反応結果で生成した一酸化窒素  $\text{NO}$  は R 7 反応で生成した  $\text{HO}_2$  ラジカルと反応して二酸化窒素  $\text{NO}_2$  が再生される (R 8 の反応)。

つまり、原料ガスが無声放電領域を通過する時間の間、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  は  $\text{R 6} \rightarrow \text{R 7} \rightarrow \text{R 8} \rightarrow \text{R 6}$  の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電領域を通過する時間に同時に生成された酸素原子  $\text{O} (^3\text{P})$  は酸素分子と三体衝突 (R 2) でオゾンガスが生成される。

(2-2)  $\text{NO}_2$  の光触媒反応によるオゾンの生成メカニズム



20 二酸化窒素  $\text{NO}_2$  と、アルゴン等の放電光や窒素の放電光による  $300 \text{ nm}$  付近の紫外光とで、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  が励起状態  $\text{NO}_2^*$  になる (H 1 の反応)。励起された  $\text{NO}_2^*$  は酸素分子の解離エネルギー相当のエネルギーを酸素分子に与え酸素原子 ( $^3\text{P}$ ) に解離し、二酸化窒素自身は基底状態の  $\text{NO}_2$  に戻る。

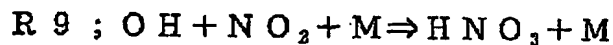
25 生成された酸素原子  $\text{O} (^3\text{P})$  が酸素分子  $\text{O}_2$  との三体衝突により、オゾンが生成される (R 2 の反応)。基底状態の  $\text{NO}_2$  は再び上記放電

光による 300 nm 付近の紫外光により再度励起状態  $\text{NO}_2^*$  になる。

つまり、原料ガスが無声放電領域を通過する時間の間、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  は  $\text{H1} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H1}$  の反応サイクルを繰り返し再生される。

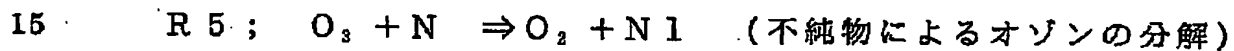
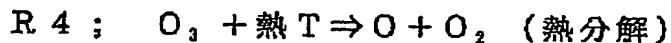
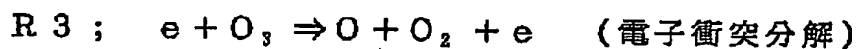
また、無声放電領域を通過する時間に同時に生成された酸素原子 O  
5 ( $^3\text{P}$ ) は酸素分子との三体衝突 (R2 の反応) でオゾンガスが生成される。

(3)  $\text{NO}_2$  による硝酸の生成メカニズム



二酸化窒素  $\text{NO}_2$  はオゾンを生成すると同時に硝酸  $\text{HNO}_3$  も同時  
10 に生成され (R9 の反応)、酸素原子の生成を抑制し、オゾンの生成効率  $\eta$  を下げる。

(4) オゾン分解のメカニズム



R2 の反応で生成したオゾンは、無声放電領域で電子衝突による分解  
(R3 の反応)、熱によって分解 (R4 の反応) および水分、 $\text{NO}_x$  等の不純物等によって分解 (R5 の反応) する。

そのため、発生器から取り出せるオゾンは、オゾン生成効率  $\eta$  に比  
20 べ、飽和する特性になる。

$$\begin{aligned} \text{取り出せるオゾン濃度} &= (\text{オゾン生成量}) - (\text{オゾン分解量}) \\ &= (\text{R2} - \text{R9}) - (\text{R3} + \text{R4} + \text{R5}) \end{aligned}$$

R3 反応は無声放電の注入電力に対してリニアで増加するが、R9、  
R4、R5 の反応は注入電力の増大によってランブ関数的に増加する  
25 ため、高濃度のオゾンガスが取り出せなくなる原因になる。

取出せるオゾン濃度を高めるために R3、R4 を抑制する手段とし

て、発生器内の放電ギャップ長を短ギャップ（0.1 mm以下）にすること、電極面を冷却することで、取出すオゾン濃度を高めることは既に提案されている。

5 また、取出せるオゾン濃度を高めるためにR5を抑制する手段については、高純度の原料ガスで、原料ガスの露点の良い（ $-50^{\circ}\text{C}$ 以下）の原料ガスを使用することはもう既に明らかな事実である。

10 以上の参考例の検討結果においては、窒素ガスもしくは窒素ガスから生成される $\text{NO}_2$ ガスがオゾン生成に寄与しており、（光触媒物質を用いない）高純度酸素のみで窒素ガスを添加しなければ、オゾンが生成出来ない。

#### 産業上の利用可能性

この発明はオゾン発生装置及びオゾン発生方法に適用して好適である。

## 請求の範囲

1. 第1の電極と、上記第1の電極に対向して放電領域を形成する第2の電極と、
- 5 酸素ガスを原料ガスとして供給する原料ガス供給手段と、  
上記放電領域の誘電体又は上記電極に設られ、バンドギャップ2.0 eV～2.9 eVの光触媒物質を含んだ触媒物質とを有し、  
上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加して上記放電領域に放電電力を注入し、上記原料ガス供給手段より上記  
10 放電領域に酸素ガスを供給し、  
放電により上記触媒物質に少なくとも420 nm以上の放電光を照射させ、上記触媒物質を励起させて上記放電領域を通過する上記酸素ガスを解離させ、かつ上記酸素ガスが通過する上記放電領域のガス圧力を略0.1 MPa～略0.4 MPaに維持させて、上記酸素ガスを結  
15 合処理しオゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生装置。
2. 酸素ガスに補助原料ガスとなる希ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにした請求項1記載のオゾン発生装置。
3. 上記触媒物質は、上記放電領域の誘電体又は上記電極の壁面に、  
粒子径が略0.1  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$ の光触媒物質の粉末を固着させたも  
20 のである請求項1記載のオゾン発生装置。
4. 上記放電領域の誘電体又は上記電極の壁面に、略1  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$ の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した壁面に上記触媒物質を設けたものである請求項1記載のオゾン発生装置。
5. 上記触媒物質は、上記放電領域の誘電体を放電光が透過する誘電  
25 体とし、放電光が透過する上記誘電体に体積比で略1%～略10%の光触媒物質粉末を含有させたものである請求項1記載のオゾン発生装



置。

6. 上記放電領域の電極に光触媒物質を設け、その光触媒物質の放電領域側を上記放電光を透過する上記誘電体で覆うようにした請求項1記載のオゾン発生装置。

5 7. 上記光触媒物質は $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ のいずれか1つ以上の材質を含んだものである請求項1記載のオゾン発生装置。

8. 上記酸素ガスに窒素ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにした請求項1記載のオゾン発生装置。

9. 上記窒素ガスは、酸素ガスに対して10ppm～数100ppm含有させた請求項8記載のオゾン発生装置。

10 10. 上記触媒物質は、上記放電領域の誘電体又は上記電極の壁面に、粒子径が略0.1 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の光触媒物質の粉末を固着させたものである請求項2記載のオゾン発生装置。

11. 上記放電領域の誘電体又は上記電極の壁面に、略1 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の凹凸を形成し、上記凹凸を形成した壁面に上記触媒物質を設けたものである請求項2記載のオゾン発生装置。

20 12. 上記触媒物質は、上記放電領域の誘電体を放電光が透過する誘電体とし、放電光が透過する上記誘電体に体積比で略1%～略10%の光触媒物質粉末を含有させたものである請求項2記載のオゾン発生装置。

25 13. 上記放電領域の電極に光触媒物質を設け、その光触媒物質の放電領域側を上記放電光を透過する上記誘電体で覆うようにした請求項2記載のオゾン発生装置。

14. 上記光触媒物質は $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2$

$O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $V_2O_5$ ,  $FeTiO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$  のいずれか1つ以上の材質を含んだものである請求項2記載のオゾン発生装置。

15. 上記酸素ガスに窒素ガスを含有させ、オゾン生成反応を促進させるようにした請求項2記載のオゾン発生装置。

16. 第1の電極と、上記第1の電極に対向して放電領域を形成する第2の電極と、

酸素ガスを原料ガスとして供給する原料ガス供給手段と、

上記放電領域の誘電体又は上記電極に設られ、バンドギャップ  $2.0\text{ eV} \sim 2.9\text{ eV}$  の光触媒物質を含んだ触媒物質とを有し、

10. 上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加して上記放電領域に放電電力を注入し、上記原料ガス供給手段より上記放電領域に酸素ガスを供給し、

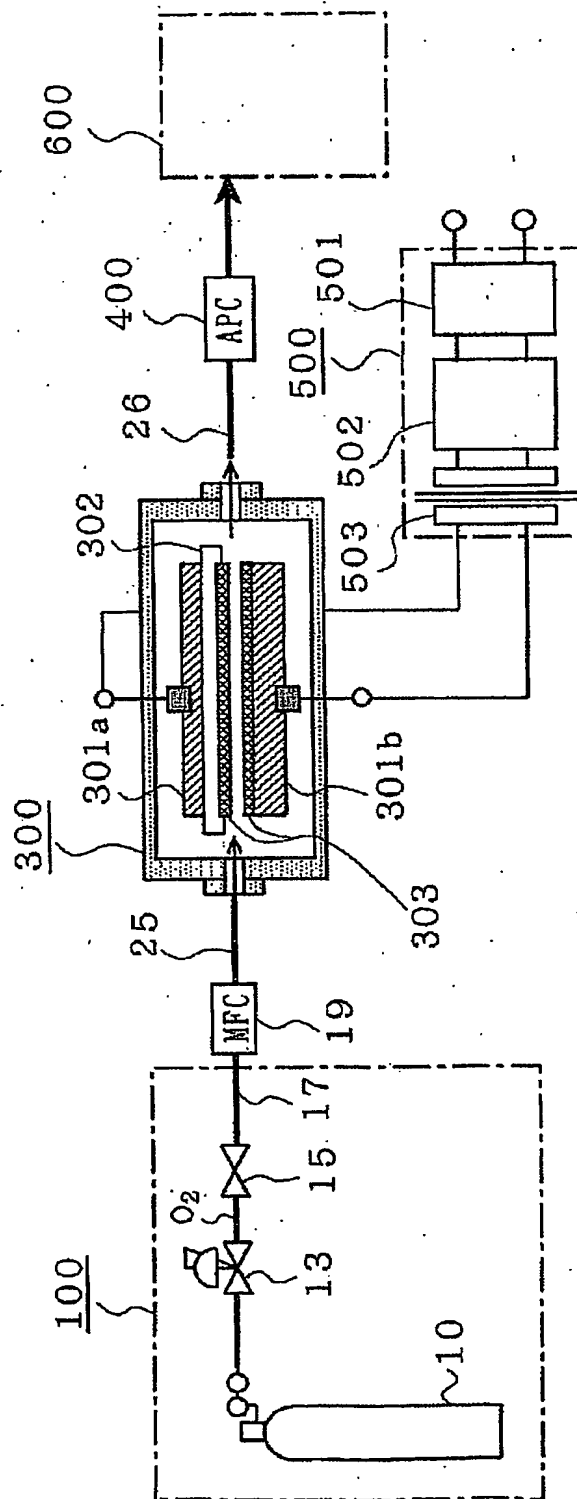
放電により上記触媒物質に少なくとも  $420\text{ nm}$  以上の放電光を照射  
15. させ、上記触媒物質を励起させて上記放電領域を通過する上記酸素ガスを解離させ、かつ上記酸素ガスが通過する上記放電領域のガス圧力を略  $0.1\text{ MPa} \sim$  略  $0.4\text{ MPa}$  に維持させて、上記酸素ガスを結合処理しオゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生方法。

## 要約書

窒素添加を無くした酸素ガスを主体にした原料ガスにより、 $\text{NO}_x$ 副生物の生成量が無い高効率で高濃度のオゾンを得る。オゾン発生器300内に窒素を含まない酸素ガスを主体にした原料ガス25を供給し、交流電圧を印加して少なくとも420nm以上の放電光を発生させ、放電領域の電極又は誘電体にバンドギャップ2.0eV~2.9eVの光触媒物質303を含んだ光触媒物質を設け、ガス圧力を略0.1MPa~略0.4MPaに維持させ、オゾンを生成させるようにした。

1/19

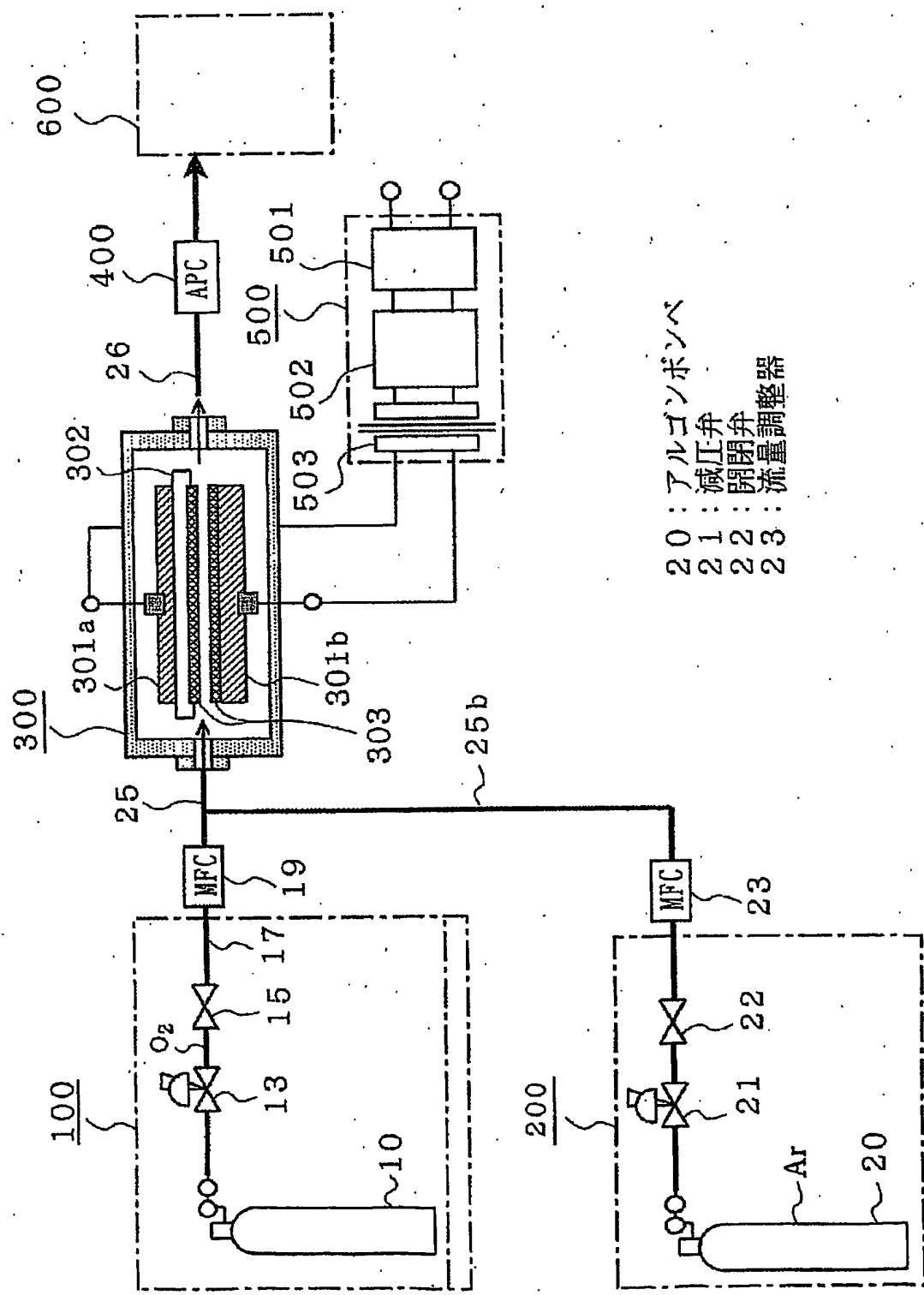
第1図



10 : 高純度酸素ポンプ  
 26 : オゾンガス  
 100 : A種原料供給系  
 300 : オゾン発生器  
 301a, 301b : 電極

302 : 誘電体  
 303 : 光触媒  
 500 : オゾン電源  
 600 : 外部

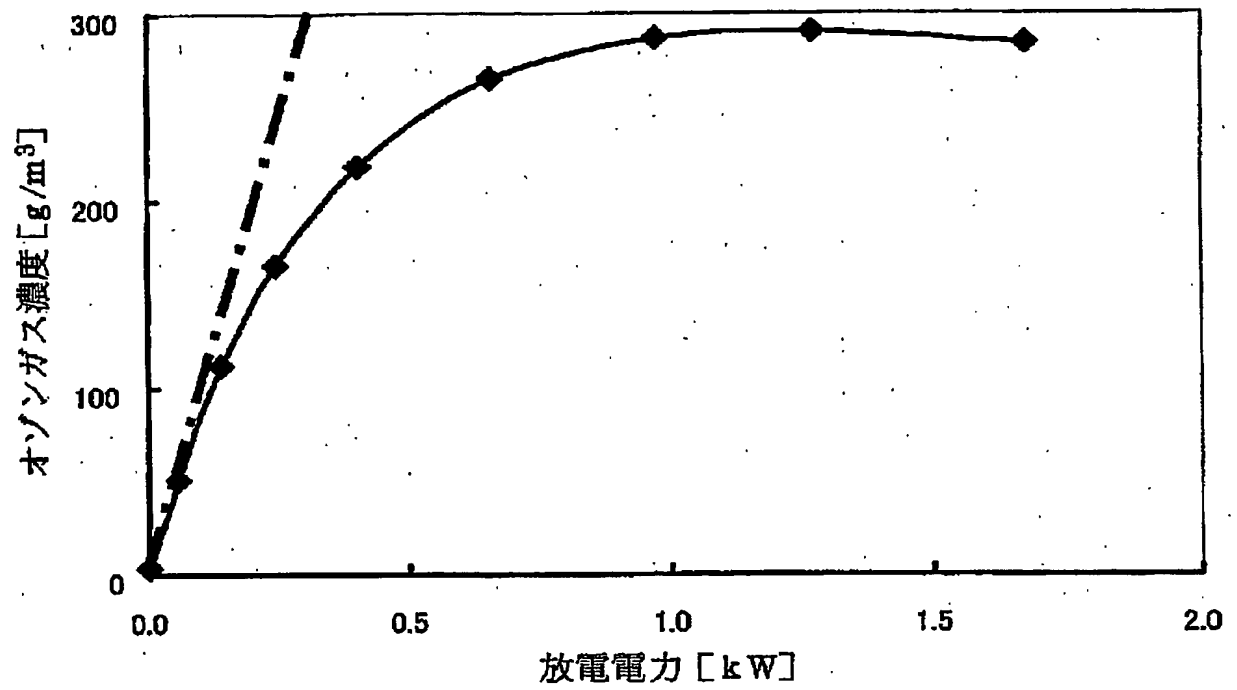
第2図



- 20 : アルゴンボンベ
- 21 : 減圧弁
- 22 : 閉閉弁
- 23 : 流量調整器

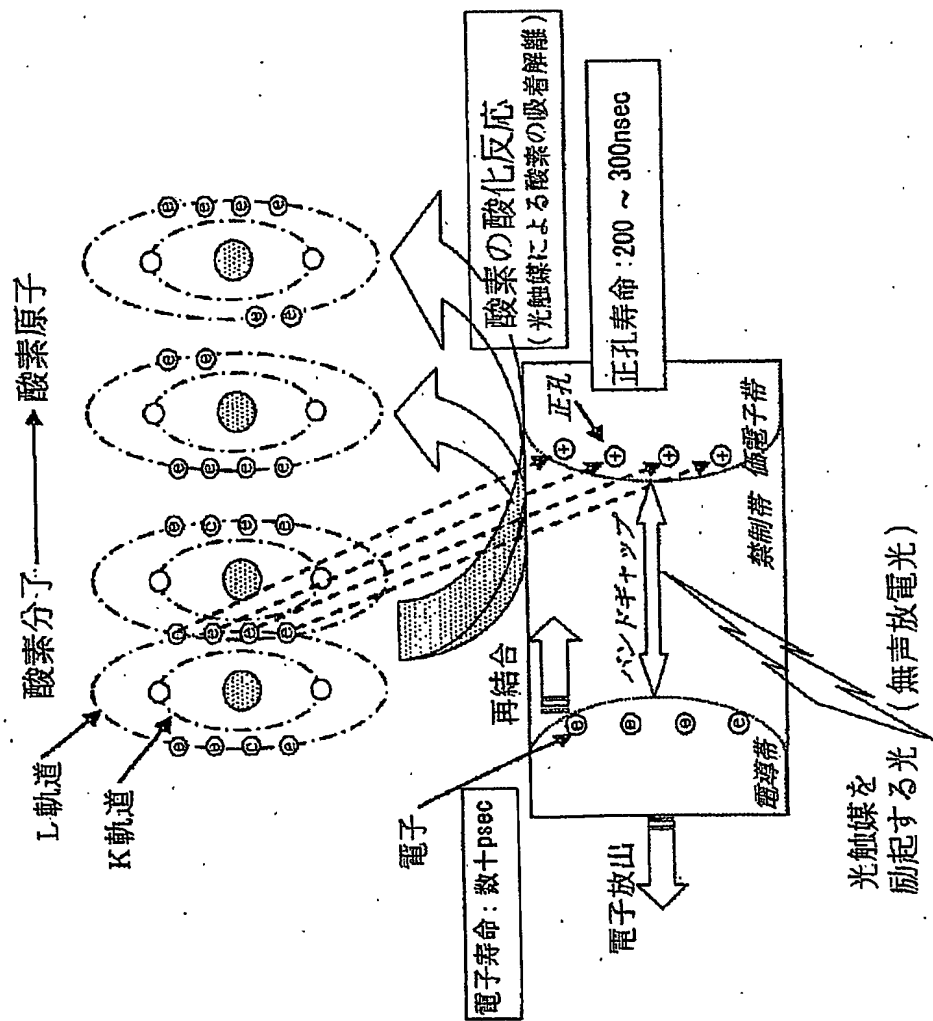
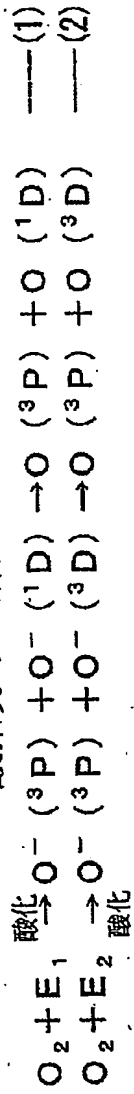
3 / 19

第3図



第4図

## 酸素分子の解離



5 / 19

第5図

三体衝突によるオゾン生成

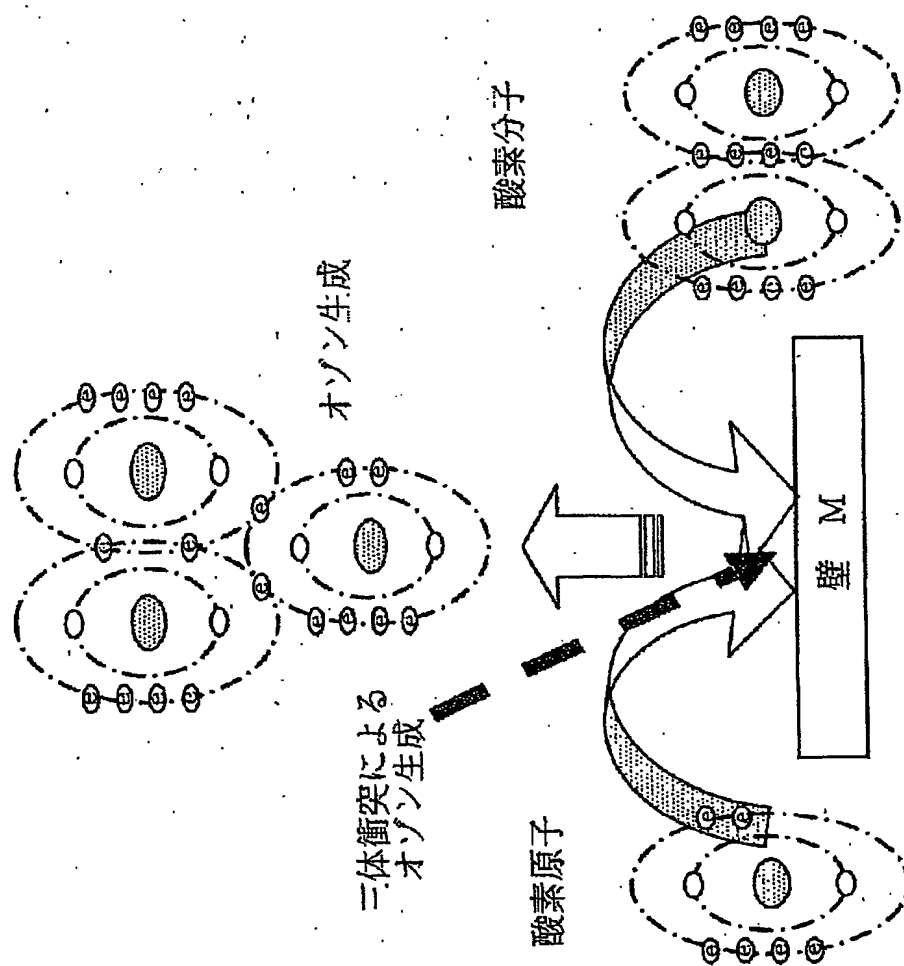
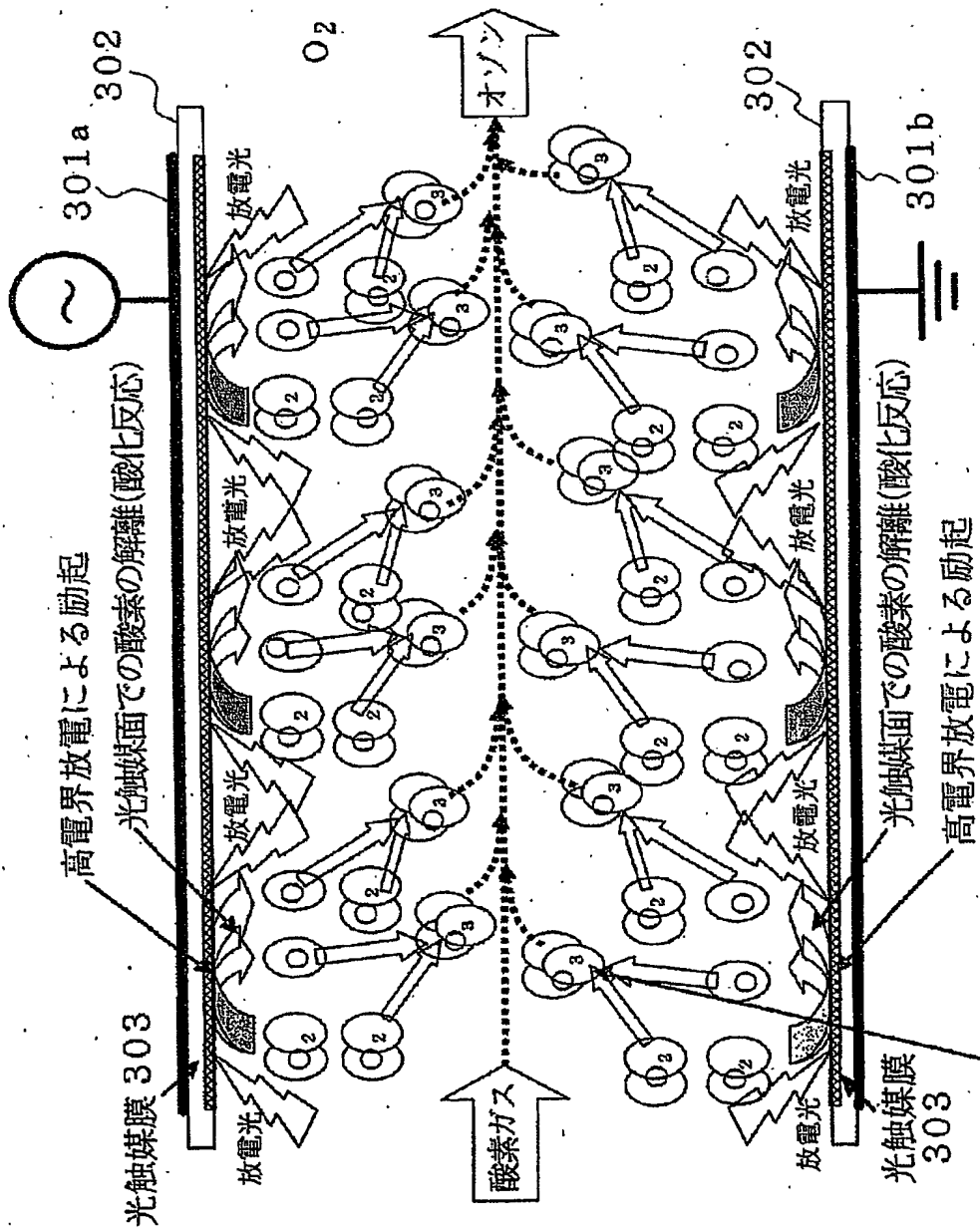




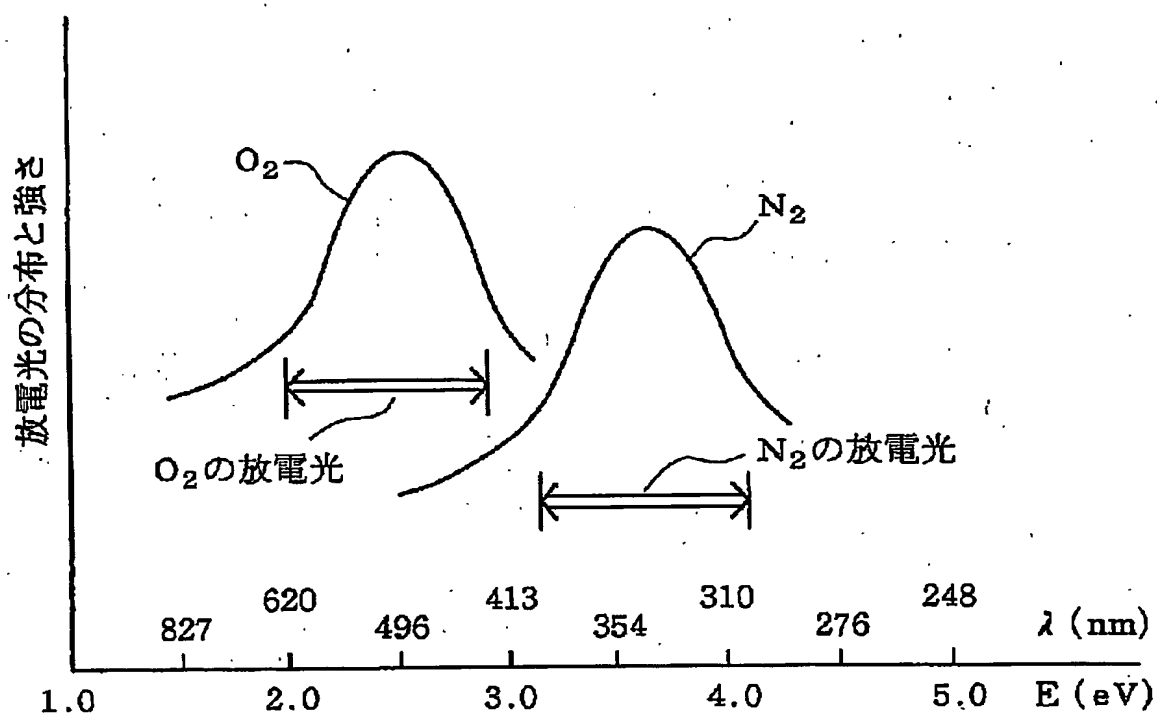
圖 6 無



分子、原子の三体衝突によるオゾン生成

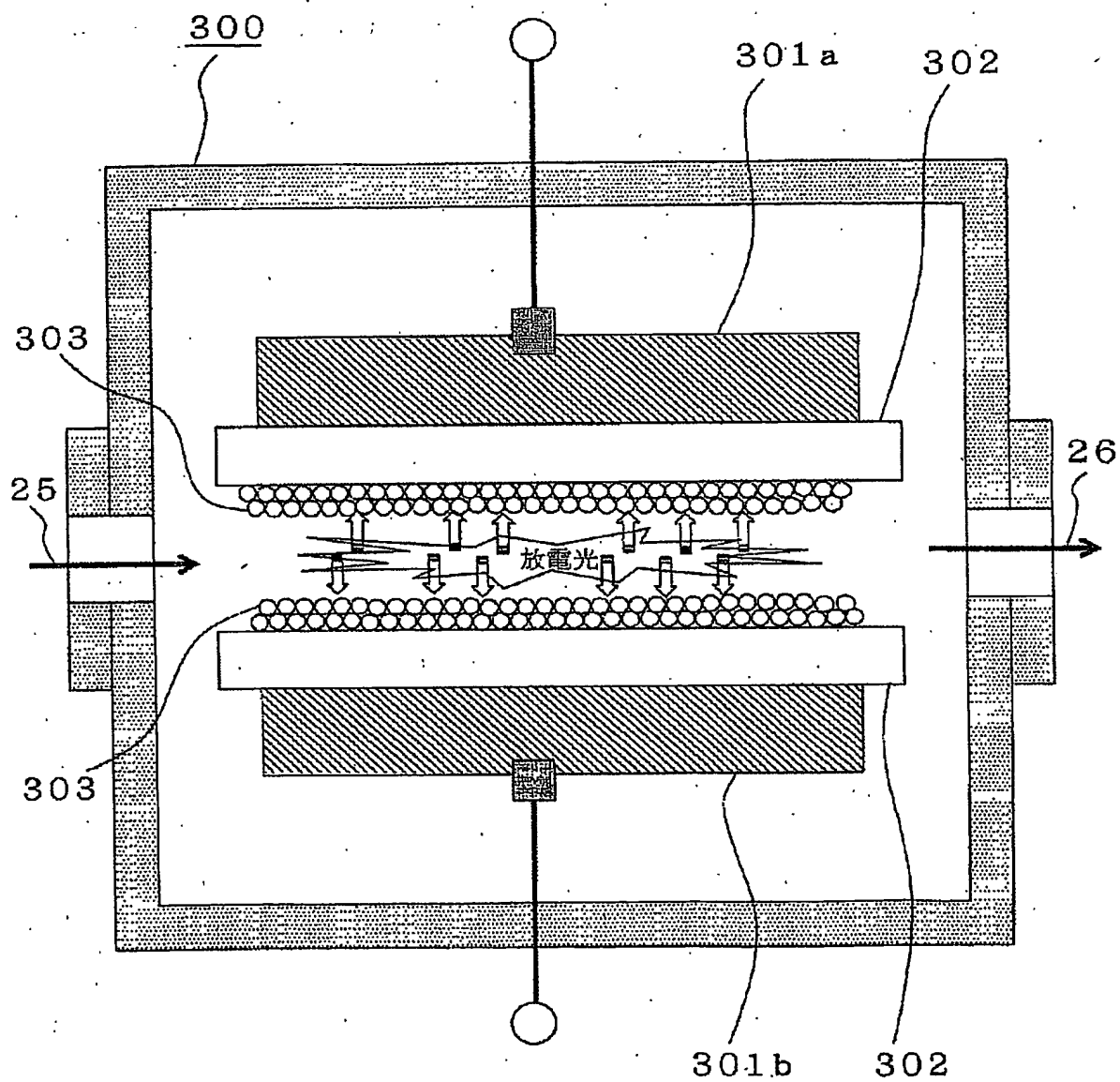
7 / 19

第7図



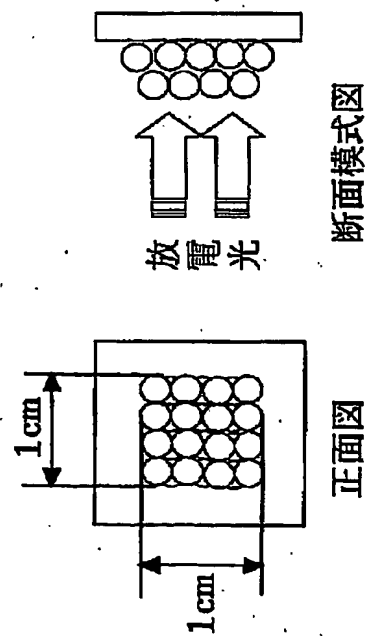
8/19

第8図



第9図

単位放電面積当たりの光触媒と光の接触面積



放電ギャップ: 0.1 mm

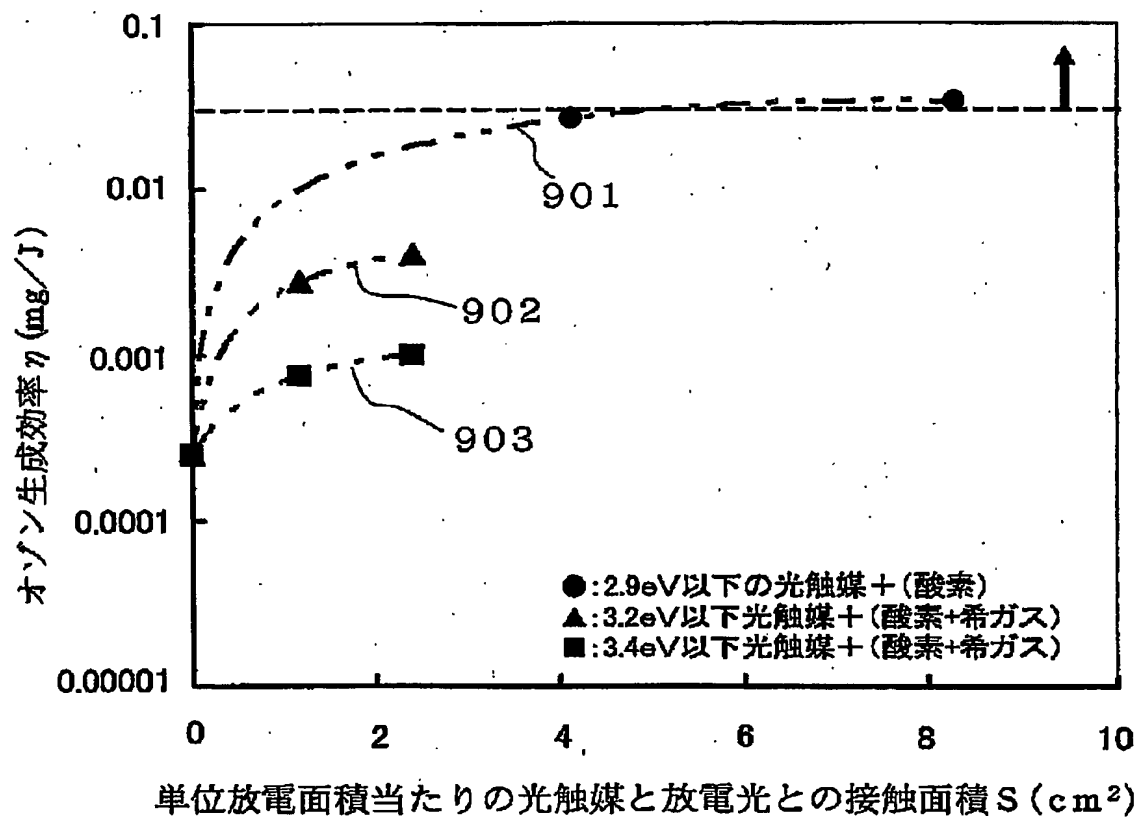
750 cm<sup>2</sup>

放電ギャップ: 0.1 mm
放電面積: 750 cm <sup>2</sup>
放電圧力: 0.25 MPa

光触媒の粉末粒子径: 2  $\mu$ m光触媒の粉末粒子の表面積: 1.256B-07 cm<sup>2</sup>放電面積 1 cm<sup>2</sup> 1辺当たりの光触媒の粉末粒子数: 10000個放電面積 1 cm<sup>2</sup> 当たりの光触媒の粉末粒子数: 100000000個放電面積 1 cm<sup>2</sup> 当たりの光触媒の粉末粒子の表面積: 4.14 cm<sup>2</sup>

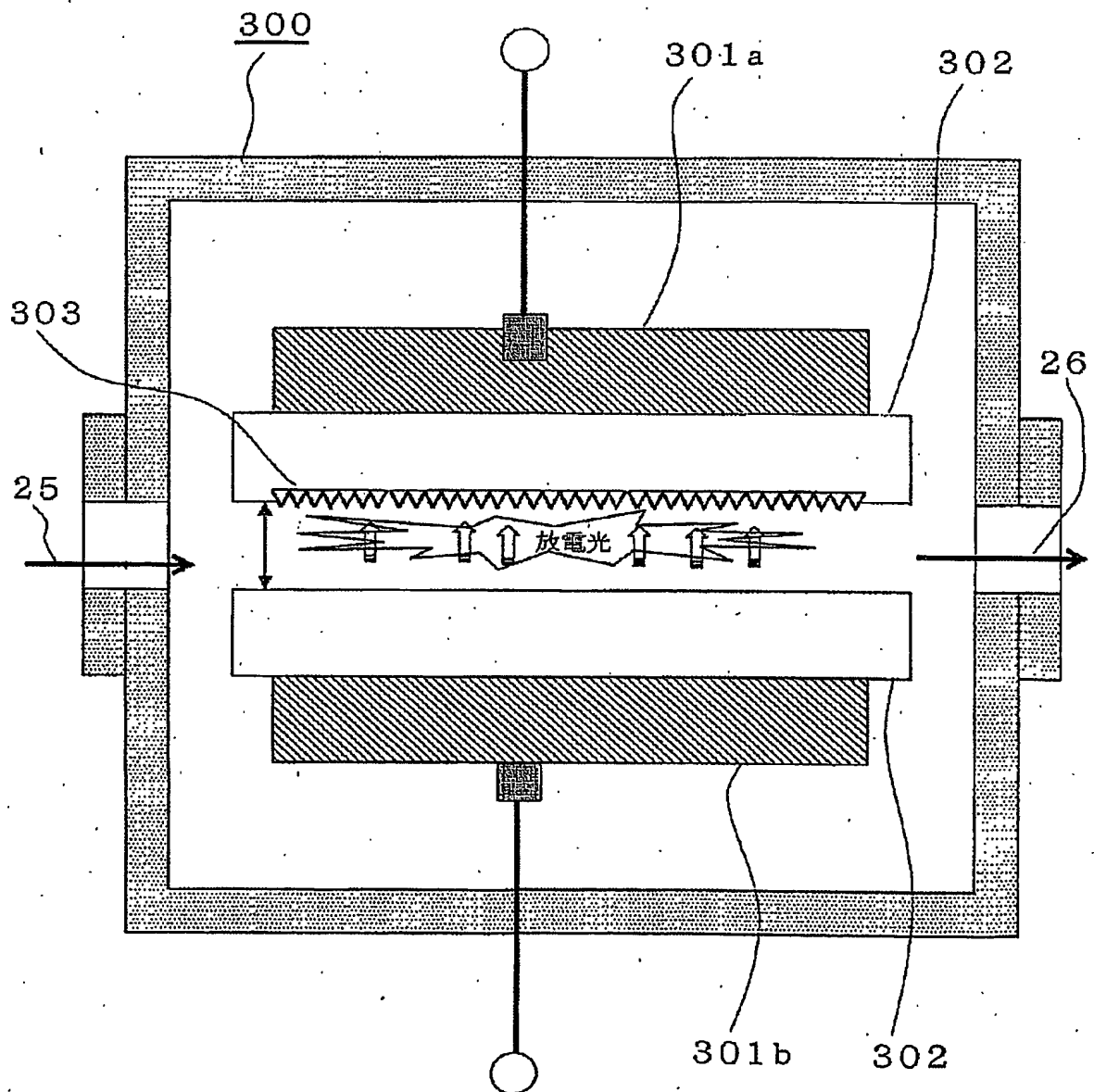
10/19

第10図



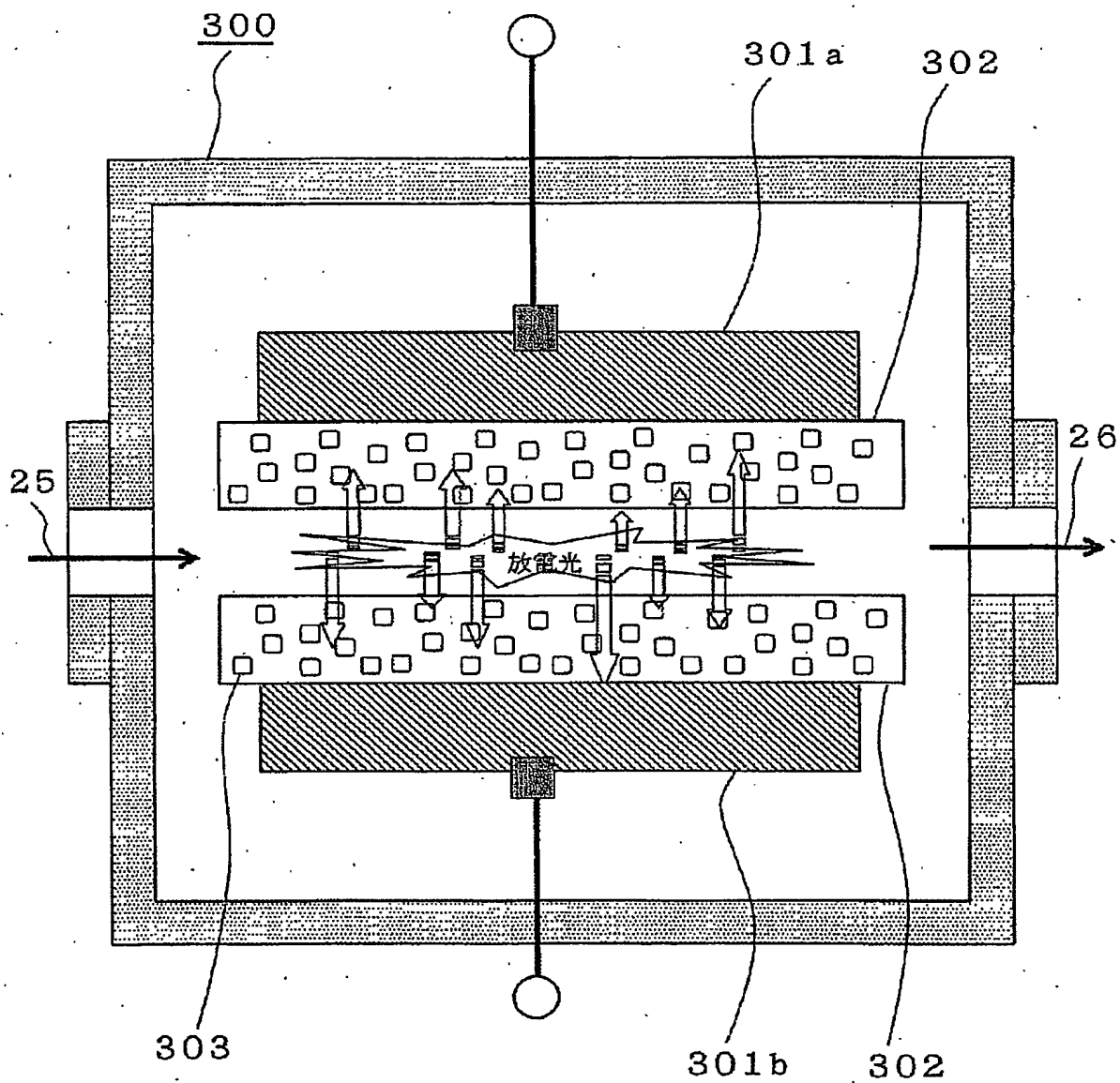
11/19

第11図



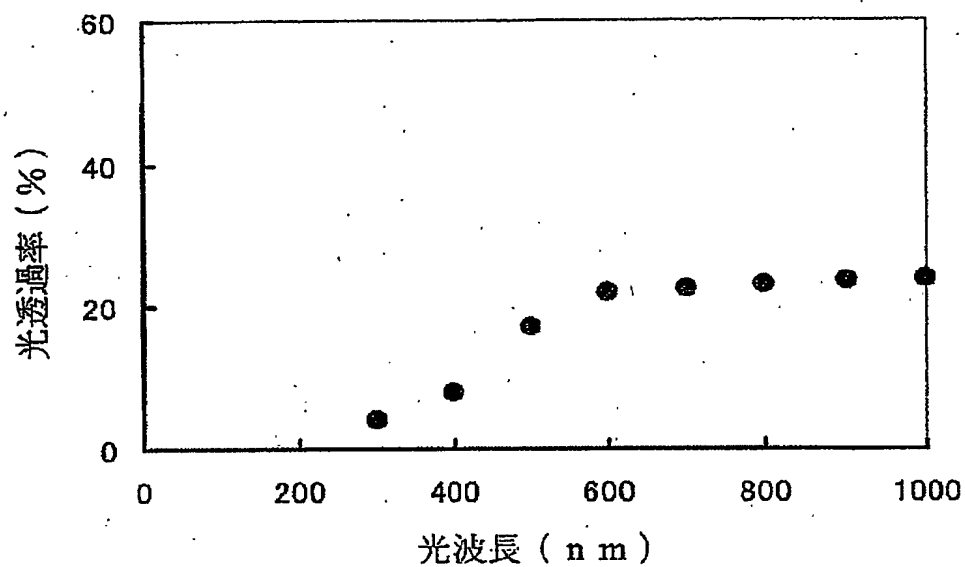
12/19

第12図

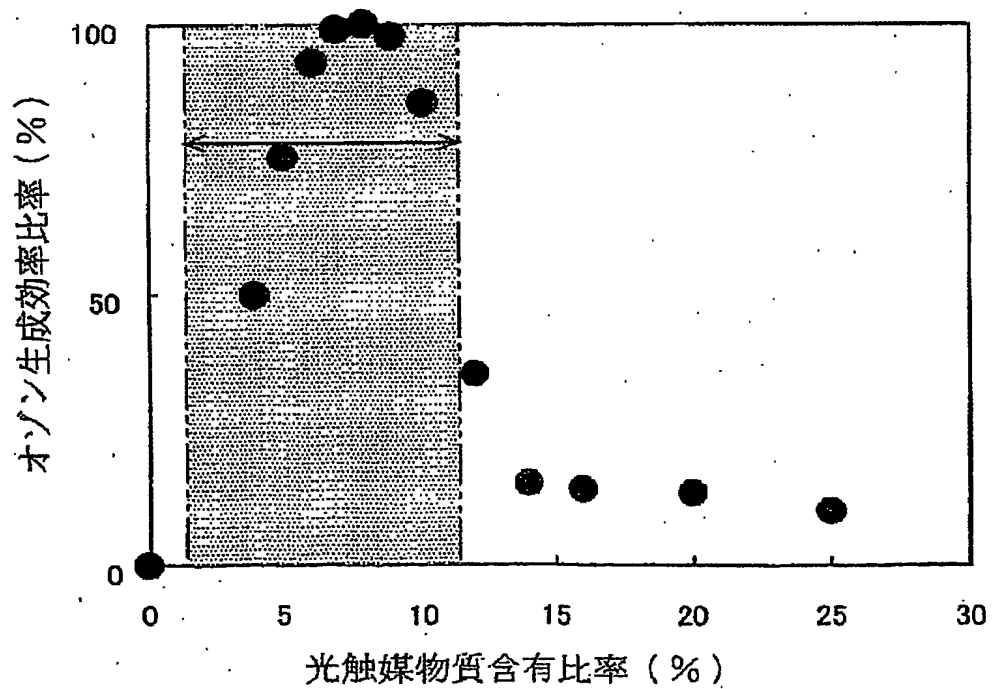


13/19

第13図



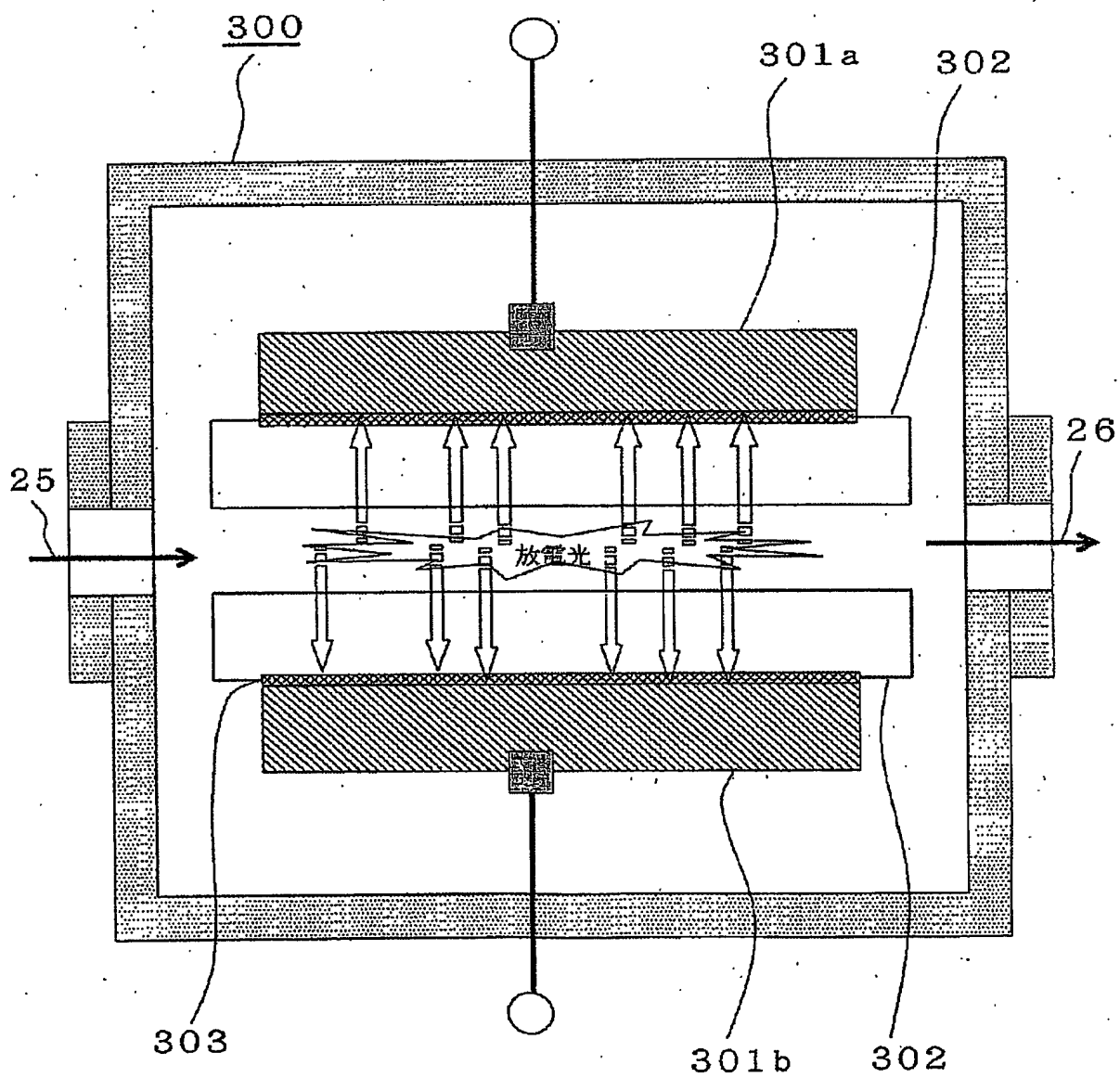
第14図





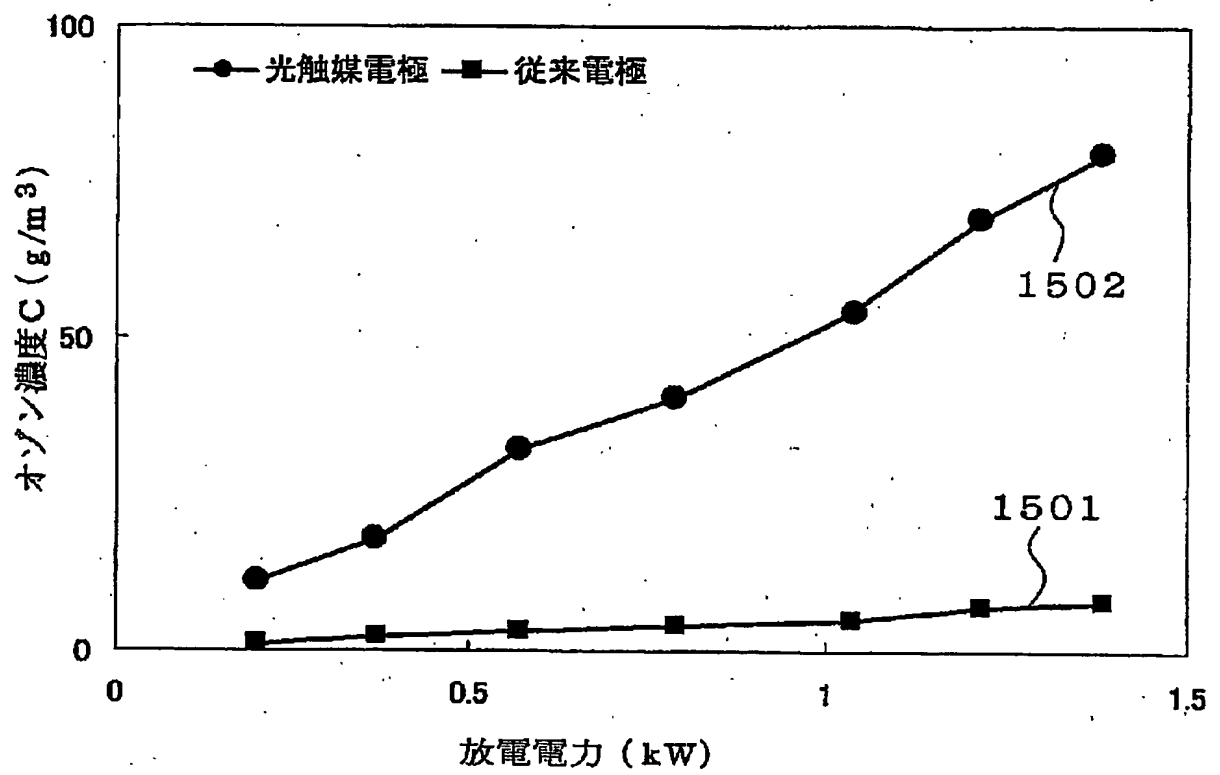
14/19

第15図



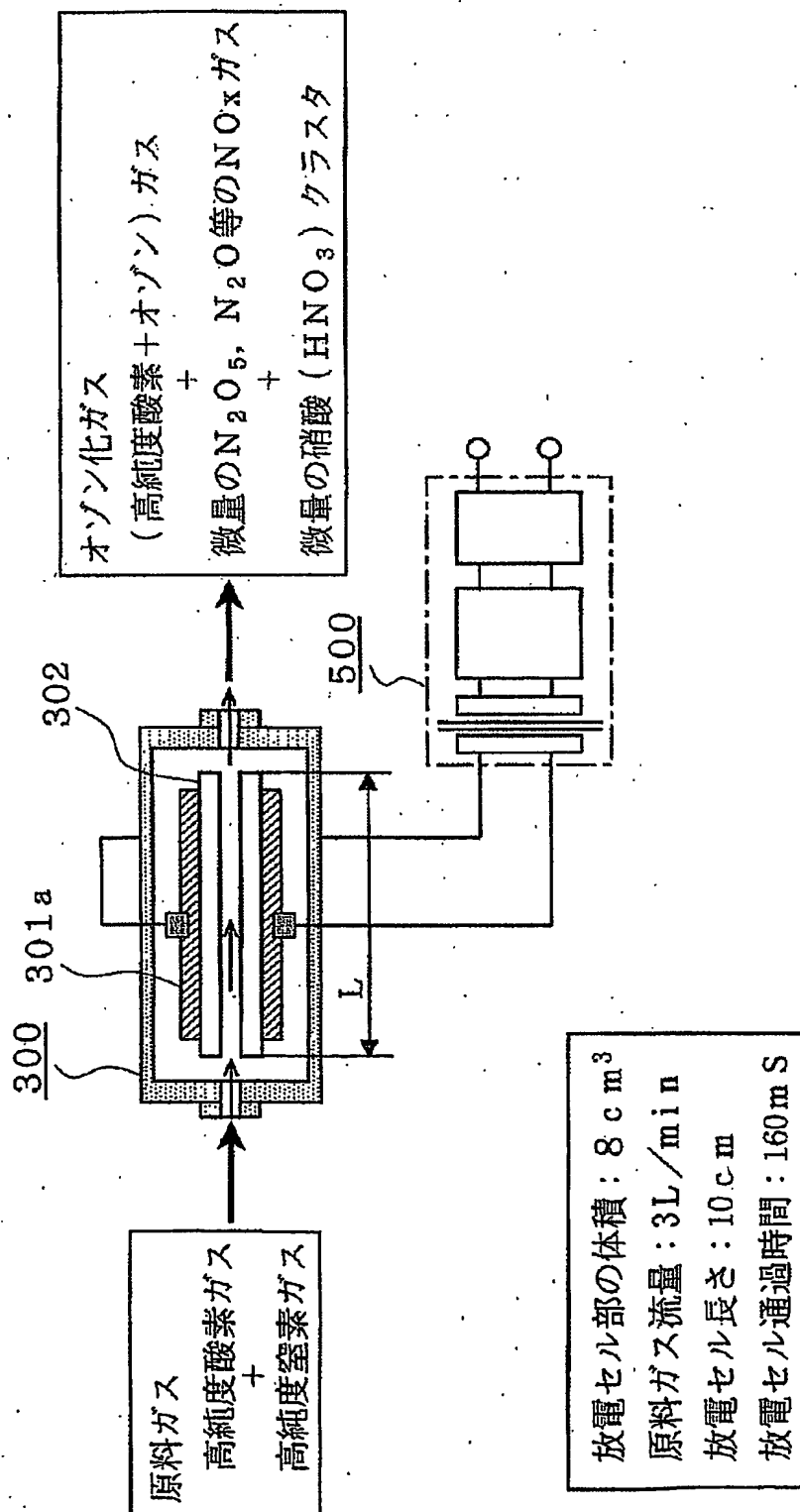
15/19

第16図



16/19

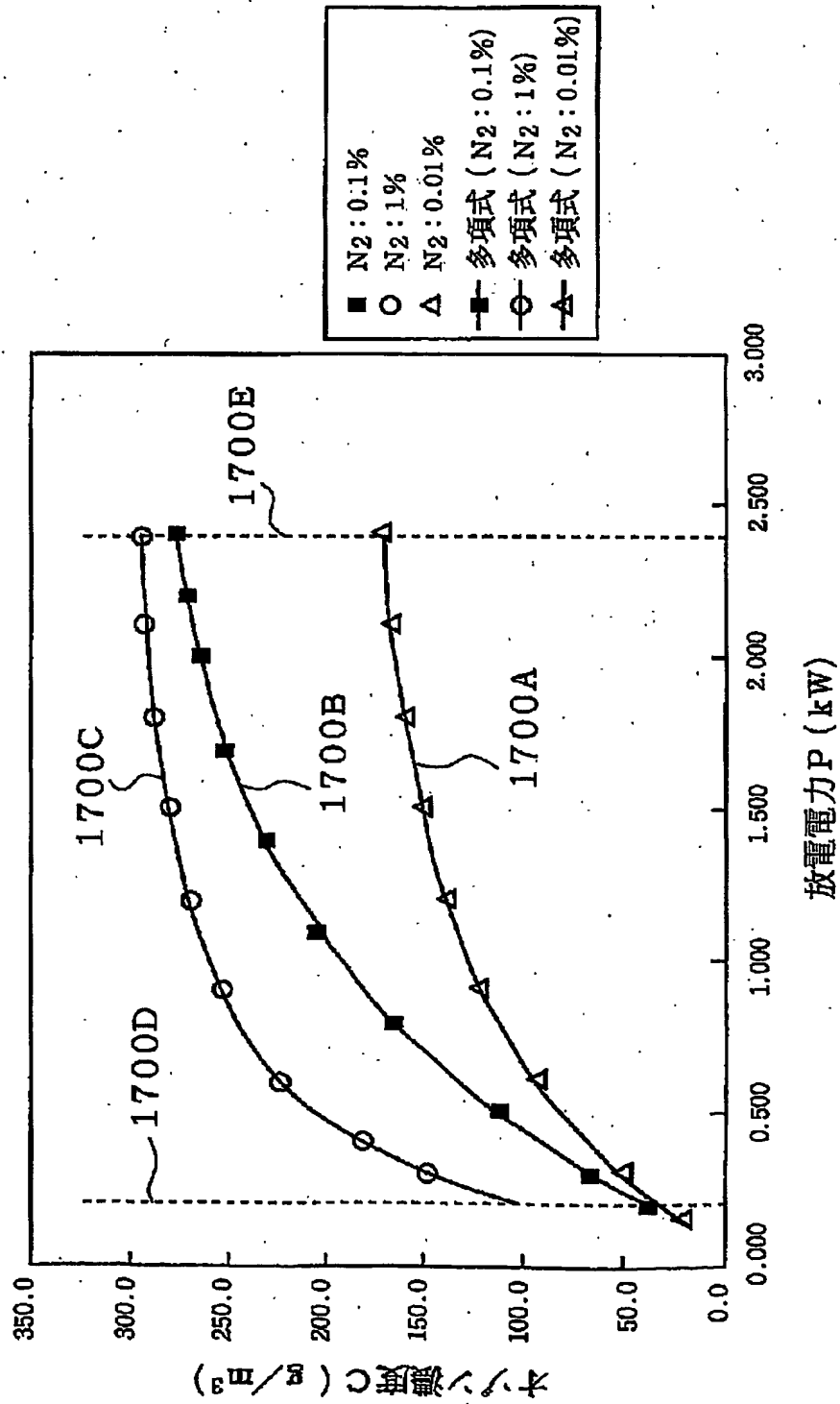
第17図



17 / 19

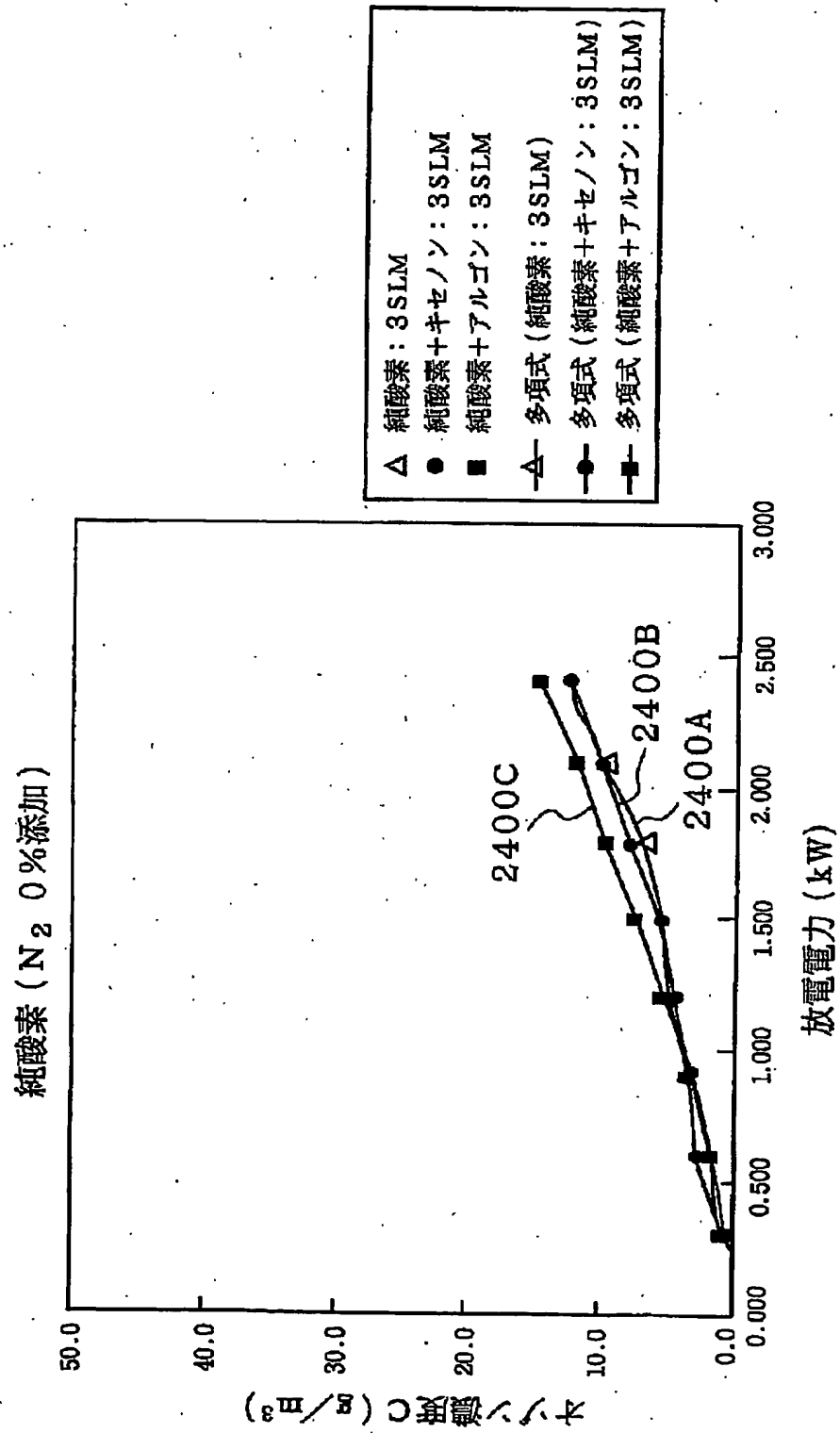
第18図

窒素添加の効果 酸素流量3SLM一定



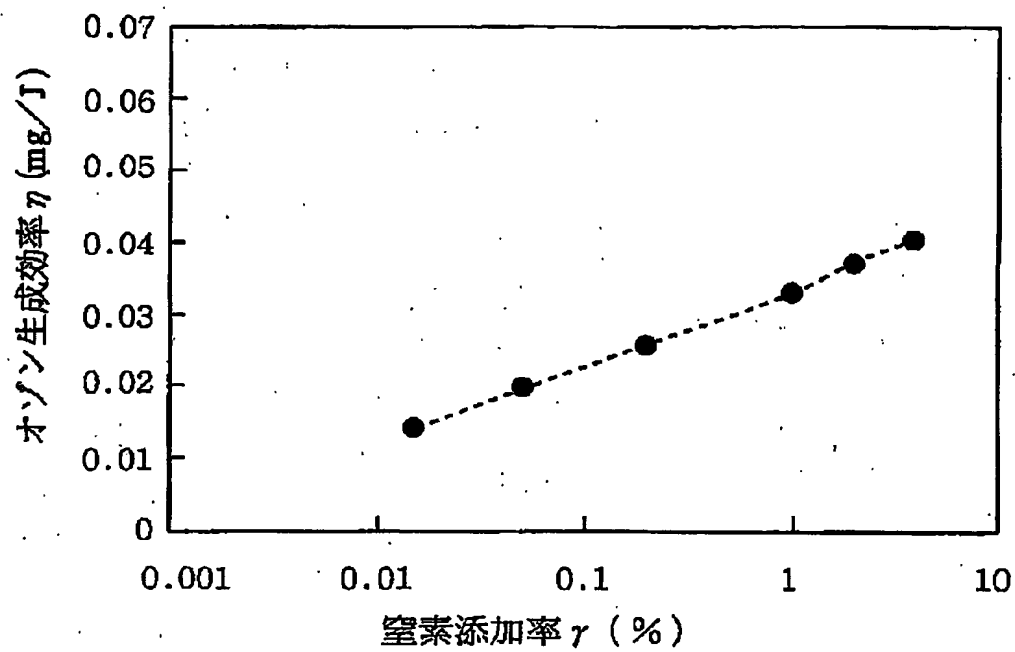
18/19

第19図

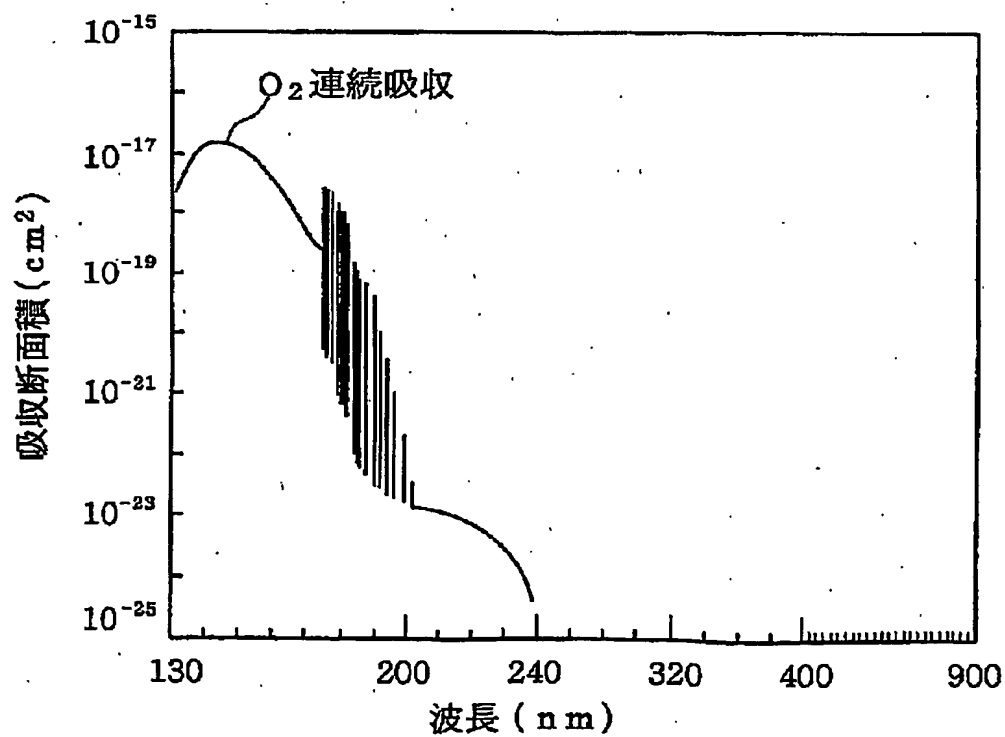


19/19

第20図



第21図



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018647

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: PCT/JP2004/009277  
Filing date: 24 June 2004 (24.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**